

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-046131

(43)Date of publication of application : 12.02.2004

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 15/20

(21)Application number : 2003-138422

(71)Applicant : KONICA MINOLTA HOLDINGS INC

(22)Date of filing : 16.05.2003

(72)Inventor : KITANI TOMOE
OMURA TAKESHI
YAMAZAKI HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 2002147560

Priority date : 22.05.2002

Priority country : JP

**(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, METHOD FOR
MANUFACTURING THE TONER AND IMAGE FORMING METHOD AND DEVICE USING THE
TONER**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide electrostatic charge image developing toner having high storage stability, prevented from being stuck to a sheet of discharged transfer paper and prevented from generating bad smells at heat fixing, a method for manufacturing the toner and image forming method and device using the toner.

SOLUTION: In the electrostatic charge image developing toner containing toner particles comprising binder resin and a coloring agent as constitutional components, the whole quantity of volatile substances measured by a head space method is ≤ 350 ppm and the quantity of polymerizing monomers is ≤ 50 ppm.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]****[Field of the Invention]**

This invention relates to the manufacturing method of the toner for electrostatic charge image development used for a copying machine, a printer, etc., and the toner for electrostatic charge image development, the image formation method using it, and an image forming device.

[0002]**[Description of the Prior Art]**

In recent years, in the image formation method by an electrophotographing system, the image formation of a digital system is becoming in use by progress of digital technique. The image formation method of the digital system is based on developing 1-pixel small image data, such as 1200dpi (dpi is 1 inch, i.e., the dot number per 2.54 cm).

The high-definition art which reproduces these small image data faithfully is demanded.

[0003]

Diameter-ization of a granule of the toner for electrostatic charge image development (only henceforth a toner) is advanced from a viewpoint of such high-definition-izing. What is called pulverized toner that classified the toner powder object acquired by grinding binding resin and paints after mixing and kneading at the classification process has mainly been used for formation of an old electro photography picture. However, as for the toner pass such a manufacturing process, there is a limit in diameter[of a granule]-izing of particle toner, or equalization of particle size distribution. Therefore, achievement of high-definition-izing sufficient in the electro photography picture using such pulverized toner is difficult.

[0004]

In recent years, the polymerization toner obtained by the suspension polymerization method or an emulsion polymerization method attracts attention as a means to attain equalization of diameter[of a granule]-izing of particle toner, particle size distribution, and shape.

[0005]

The method of preparing a meeting or curing salting / toner that made welding and was infinite-form-ized for a color particle a resin particle and if needed to this polymerization process toner, It distributes to a drop which becomes the toner particle diameter of a request of the dispersion liquid obtained by carrying out mixture dispersion of the colorant to a radical polymerization nature monomer in a solution, and there is the method of carrying out suspension polymerization of this. the method of polymerizing former is a method desirable as a method of forming the infinite-form-ized toner also in these — this polymerizing method — if — it polymerizes in a solution using a water-soluble polymerization initiator. Under the present circumstances, in order to control molecular weight distribution, a chain transfer agent is used, and the compound of the mercaptan system is used as a suitable chain transfer agent.

[0006]

However, it is difficult for volatile matter used by polymerization, such as a polymerization nature monomer and a chain transfer agent, to remove from particle toner thoroughly at the time of

toner production, it is incorporated into particle toner, and remains easily as it is.

[0007]

The toner which contains volatile matter, such as a polymerization nature monomer and a chain transfer agent, so much, During toner preservation, are easy to generate condensation of a toner and image quality deteriorates with the developer using the condensed toner at the time of image formation, It is easy to produce the problem that a good picture is no longer acquired, or the volatile matter and the polymerization nature monomer which remain in a toner at the time of heat fusing volatilize, and a bad smell occurs, or the print face of a transferred body (for example, transfer paper) carries out tacking (sticking) at the time of a high-speed double-sided print.

[0008]

The problem resulting from containing volatile matter, such as the above-mentioned polymerization nature monomer and a chain transfer agent, in a toner was not regarded as questionable in binding resin and colorant with melt kneading and what is called pulverized toner in particular to grind. As the reason, it is already dry in many cases, and though the binding resin used for pulverized toner contains volatile matter, such as an unreacted polymerization nature monomer, it is judged to be removed by heating by the melt kneading process at the time of manufacturing a toner.

[0009]

However, in polymerization toner, since there is no melt kneading process at the time of manufacture, the unreacted polymerization nature monomer or volatile matter in a toner cannot be removed, and since it remains in a toner, it is judged that the above-mentioned problem occurs.

[0010]

Although the method (for example, refer to patent documents 1) of specifying the amount of remains styrene monomers in a toner, and the method (for example, refer to patent documents 2) of specifying the amount of residual monomers are indicated to the aforementioned problem, It was not able to be said that neither the odor emission at the time of heat fusing nor the problem that the print face of a transferred body carries out tacking at the time of a high-speed double-sided print could be solved, but such art was enough as it as performance.

[0011]

[Patent documents 1]

JP,2002-251037,A

[0012]

[Patent documents 2]

JP,2002-49176,A

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

The place which this invention is proposed in view of the above-mentioned actual condition, and is made into the purpose is excellent in the preservation stability of a toner, and the transfer paper to which paper was delivered sticks it, it does not have ****, and there is in providing the image formation method and image forming device using the manufacturing method of a toner and this toner and it which a bad smell does not generate at the time of heat fusing.

[0014]

[Means for Solving the Problem]

The purpose of describing this invention above was attained by the following composition.

[0015]

1. Toner for electrostatic charge image development with which the whole quantity of volatile matter measured with head space method in toner for electrostatic charge image development containing particle toner which makes binding resin and colorant constituent is characterized by quantity of 350 ppm or less and polymerization nature monomer being 50 ppm or less.

[0016]

2. Manufacturing method of toner for electrostatic charge image development including process of separating particle toner containing colorant and binding resin which are methods of

manufacturing toner for electrostatic charge image development of statement in said 1st paragraph, and were distributed by drainage system medium from drainage system medium, and process of drying separated particle toner.

[0017]

3. Manufacturing method of toner for electrostatic charge image development containing curing salting/fusing process which is method of manufacturing toner for electrostatic charge image development of statement in said 1st paragraph, and obtains particle toner dispersion liquid from resin particle and color particle.

[0018]

4. It is the method of manufacturing a toner for electrostatic charge image development of a statement in said 1st paragraph, The curing salting/fusing process which obtains particle toner dispersion liquid from the polymerization process; resin particle which obtains a resin particle from a monomer, and a color particle; Particle toner is filtered from dispersion liquid of particle toner, A manufacturing method of a toner for electrostatic charge image development characterized by a polymerization initiator and the number of carbon atoms using an alkyl mercaptan chain transfer agent of 5 thru/or 10 by this polymerization process including process; which dries filtration and washing process; which removes an impurity from particle toner, and particle toner by which washing processing was carried out.

[0019]

5. Manufacturing method of toner for electrostatic charge image development given in said 4th paragraph characterized by carrying out multiple-times addition of polymerization initiator by said polymerization process.

[0020]

6. Manufacturing method of toner for electrostatic charge image development given in said 4th paragraph characterized by performing desiccation by decompression at said process to dry.

[0021]

7. Process of forming electrostatic latent image on electrostatic latent image support, process of developing this electrostatic latent image with developer containing toner for electrostatic charge image development, and forming toner image, In an image formation method including a process of transferring this toner image on a transferred body, and a process of carrying out heat fusing of the toner image on this transferred body, An image formation method having the process of cooling a toner image by which this heat fusing was carried out to said 1st paragraph as a toner for electrostatic charge image development using a toner for electrostatic charge image development of a statement.

[0022]

8. Apparatus which forms electrostatic latent image on electrostatic latent image support, apparatus which develops this electrostatic latent image with developer containing toner for electrostatic charge image development, and forms toner image, In an image forming device containing apparatus which transfers this toner image on a transferred body, and apparatus which carries out heat fusing of the toner image on this transferred body, An image forming device having a device which cools a toner image by which this heat fusing was carried out to said 1st paragraph as a toner for electrostatic charge image development using a toner for electrostatic charge image development of a statement.

[0023]

9. It is the method of manufacturing a toner for electrostatic charge image development of a statement in said 1st paragraph, The curing salting/fusing process which obtains particle toner dispersion liquid from the polymerization process; resin particle which obtains a resin particle from a monomer, and a color particle; Particle toner is filtered from dispersion liquid of particle toner, Filtration and washing process; which removes an impurity from particle toner, and particle toner by which washing processing was carried out including process; to dry by this polymerization process. A manufacturing method of a toner for electrostatic charge image development, wherein a polymerization initiator and the number of carbon atoms use an alkyl mercaptan chain transfer agent of 5 thru/or 10 and carry out multiple-times addition of this polymerization initiator.

[0024]

10. A manufacturing method of a toner for electrostatic charge image development given in said 9th paragraph characterized by performing desiccation by decompression at said process to dry.

[0025]

Hereafter, details of this invention are explained.

This invention persons found out that it was important to control the whole quantity of volatile matter and quantity of a polymerization nature monomer which remain in a toner, as a result of inquiring wholeheartedly. As a result of analyzing an affix to an affix and a developer carrying member to a career in a binary system developer, or a developer layer regulating member, it has turned out that a toner with much content of volatile matter containing a polymerization nature monomer etc. has adhered. Namely, volatile matter containing a polymerization nature monomer etc. which remained in a toner, When generating toner cohesion at the time of preservation or carrying out heat fusing of the toner on a transfer paper, generate a bad smell, and also. When dissolve binding resin of low molecular weight in this toner, a toner which dissolved adheres to a career, a developer carrying member, and a developer layer regulating member of the above-mentioned developer, and image deterioration is promoted or a high speed printer performs a double-sided print, It became clear that a transfer paper to which paper was delivered stuck with transfer papers, and it became difficult to arrange. In order to control a problem of these toners, there is a method of increasing the molecular weight of binding resin to be used itself, but by this method, since softening temperature of a toner becomes high, a problem that fixability falls will occur.

[0026]

A result of having examined wholeheartedly volatile matter in a toner, and ullage of a polymerization nature monomer, In the amount of polymerization nature monomers in 100–300 ppm and volatile matter, the volatile matter whole quantity in a toner found out preferably 350 ppm or less of things for which 50 ppm or less of the purposes [1–20 ppm of] of this invention can be preferably attained by using 2–10 ppm more preferably.

[0027]

As an example of volatile matter contained in a toner, an unreacted polymerization nature monomer and a chain transfer agent, a by-product at the time of toner production, an organic solvent used for manufacture, etc. can be mentioned.

[0028]

As a polymerization nature monomer, for example Styrene, o-methylstyrene, acrylic acid, A polymerization nature monomer of cross-linking, such as polymerization nature monomers, such as methacrylic acid, acrylic acid, ethyl acrylate, and butyl acrylate, divinylbenzene, and polyethylene glycol dimethacrylate, can be mentioned.

[0029]

As a chain transfer agent, as a by-product at the time of toner production, n-octyl mercaptan, n-decylmercaptan, etc., For example, as organic solvents used for manufacture, such as butanol, a dodecanol, dodecanal, acrylic ester, and benzaldehyde, benzene, xylene, ethylbenzene, ethyl acetate, butyl acetate, etc. can be mentioned, for example.

[0030]

There are various methods, such as extending heating simply and polymerization time as a method of making the whole quantity of volatile matter and quantity of a polymerization nature monomer the above-mentioned range and increasing further the quantity of the amount of polymerization initiators. However, by these methods, it was not perfect, and this invention persons found out that the purpose of this invention could be attained by carrying out multiple-times addition of the polymerization initiator by a polymerization process, using alkyl mercaptan of the carbon numbers 5–10 as a chain transfer agent, and performing reduced pressure drying by a drying process, as a result of inquiring wholeheartedly.

[0031]

That is, although a polymerization reaction is performed in a drainage system medium in this invention using a water soluble polymerization initiator, if a radical supplied by a polymerization initiator decreases in this case, polymerization conversion of a polymerization nature monomer

does not improve, but a small amount of polymerization nature monomers remain eventually. For this reason, it divided into multiple times, a polymerization initiator was added, a polymerization nature monomer which remains by carrying out multiple-times supply of the radical was decreased, and it found out that ullage of volatile matter and a polymerization nature monomer could be reduced. When polymerization conversion advances not less than 90%, specifically, it is preferred to carry out additional addition of the polymerization initiator further. After polymerization conversion samples a constant rate and measures this mass precisely from a sample under polymerization, it can be made to be able to dry, and it can measure mass after desiccation, and can measure it with a weighing method based on a relation with a charge.

[0032]

10 – 100 mass % of a water soluble polymerization initiator by which a water soluble polymerization initiator added by addition was added in early stages is 20 to 80 mass % desirable still more preferably. When too little [this addition], there is no effect of reducing ullage, in being excessive, a polymerization initiator end adheres to an end group, and electrostatic property may be affected.

[0033]

However, only with a described method, it was difficult to make quantity of residual volatile matter in a toner into a mentioned range, alkyl mercaptan of the carbon numbers 5–10 was used as a chain transfer agent used by a polymerization process, and it found out that it could attain by performing reduced pressure drying at the time of a drying process further.

[0034]

With a head space type used for a fixed quantity of volatile matter which remains in a toner, and a polymerization nature monomer in this invention. While sealing a toner hermetically in an opening-and-closing container, warming to a grade at the time of heat fusing, such as a copying machine, pouring gas in a container into a gas chromatograph promptly after a volatile constituent has been full into a container, and measuring the amount of volatile constituents, MS (mass analysis) is also performed in a head space method of this invention. Although binding resin or a toner is dissolved with a solvent and how to pour into a gas chromatograph is also well known as a method of measuring an impurity and a little amounts of additives of binding resin origin, By this method, an impurity and a peak of a little additive components which it is going to measure may hide in a peak of a solvent, and it is not suitable for measuring the total amount of volatile components. In a head space method used by this invention, while making it possible to observe all the peaks of a volatile constituent by a gas chromatograph, it attains giving advanced accuracy by quantification of a residual ingredient by using analytical method using the electromagnetic-like interaction.

[0035]

Below, a measuring method by a head space method is explained in detail.

<Measuring method>

1. Extraction of sample

A 0.8-g sample is extracted to a vial for 20-ml head spaces. Weighing of the amount of samples is carried out to 0.01g (required to compute area per unit mass). The seal of the vial is carried out using a septum using an exclusive crimper.

2. Warming of sample

Where a sample is stood, it puts into a 170 ** thermostat, and it warms for 30 minutes.

3. Setting out of gas chromatograph separating condition

What filled up a column 3 mm in inside diameter and 3 m in length with a carrier coated with silicone oil SE-30 so that it might become 15% with a mass ratio is used as an isolation column. A gas chromatograph is equipped with this isolation column, and it passes by a part for 50-ml/by using helium as a career. Temperature of an isolation column shall be 40 **, and it measures, carrying out temperature up to 260 ** by a part for 15 **/. It holds for 5 minutes after 260 ** attainment.

4. Introduction of sample

Bahia Rubin is taken out from a thermostat and 1 ml is promptly poured in by a gas-tight syringe.

5. Calculation

In this invention, a substance detected from a peak of n-hexane between peaks of n-hexadecane is quantified as the whole quantity of volatile matter.

[0036]

A polymerization nature monomer used for a polymerization is used as a primary standard, and an analytical curve is beforehand prepared in a fixed quantity of a polymerization nature monomer, and it is asked for concentration of each ingredient, respectively.

6. Equipments

(1) Head space conditions

Head space device

HP7694 by Hewlett Packard Co.

"Head Space Sampler"

Temperature conditions

Transfer line: 200 **

Loop temperature: 200 **

The amount of samples: 0.8g/20ml vial

(2) GC/MS conditions

GC HP5890 by Hewlett Packard Co.

MS HP5971 by Hewlett Packard Co.

Column: H.P.-624 30mx0.25mm

Oven temperature: Hold at 40 ** for 3 minutes, and carry out temperature up in 16 minutes to 200 ** by 10 ** / min after this. Then, it holds at 200 **.

[0037]

Measuring mode: SIM

In actual measurement in this invention, by the aforementioned oven temperature program, n-hexane of a reference sample and pre-measurement of n-hexadecane are performed, and detection time of a peak of both substances is checked a priori. Then, sample measurement is performed by said oven temperature program, and a peak gross area of a substance detected from peak detection time of n-hexane between peak detection time of n-hexadecane is converted by a toluene analytical curve. A peak of 0.1 ppm or more is targeted by a toluene equivalent unit per one peak. Volatile matter and a polymerization nature monomer which are detected in the meantime are quantified.

[0038]

Next, a specific compound concerning this invention is explained.

(Binding resin)

A polymerization nature monomer explained below was polymerized and obtained as binding resin which constitutes a toner of this invention, that whose glass transition point is 20-90 ** is preferred, and that whose softening temperature is 80-220 ** preferred. Softening temperature can be measured with a quantity-ized type flow tester. This binding resin has [a thing of 2,000-1,000,000] a molecular weight preferred at 1,000-100,000, and weight average molecular weight (Mw) measured by gel permeation chromatography in a number average molecular weight (Mn).

[0039]

(Colorant)

As colorant which constitutes a toner of this invention, various kinds of inorganic pigments, an organic color, and a color can be used.

[0040]

As an inorganic pigment, a publicly known thing can be used conventionally. A concrete inorganic pigment is illustrated below.

[0041]

As black paints, magnetic powder, such as carbon black, such as furnace black, channel black, acetylene black, thermal black, and lamp black, and also magnetite, and a ferrite, can be mentioned, for example.

[0042]

According to a request, these inorganic pigments can be independent or can carry out selection

concomitant use of the plurality. An addition of paints is two to 20 mass % to toner entire volume, and 3 – 15 mass % is chosen preferably.

[0043]

When using it as magnetic toner, the above-mentioned magnetite can be added. In this case, it is preferred to do 20–60 mass % addition of into a toner from a viewpoint of giving predetermined magnetic properties.

[0044]

As an organic color and a color, a publicly known thing can be used conventionally. A concrete organic color and a color are illustrated below.

[0045]

As paints for magenta or red, for example, C. I. pigment red 2, C.I. pigment red 3, C.I. pigment red 5, C.I. pigment red 6, C.I. pigment red 7, C.I. pigment red 15, C.I. pigment red 16, and C.I. pigment red 48: 1, C.I. pigment red 53: 1, C.I. pigment red 57: 1, the C.I. pigment red 122, the C.I. pigment red 123, the C.I. pigment red 139, the C.I. pigment red 144, the C.I. pigment red 149, the C.I. pigment red 166, the C.I. pigment red 177, C. The I. pigment red 178 and C.I. pigment red 222 grade can be mentioned.

[0046]

As paints for an orange or yellow, for example, C. I. pigment orange 31, the C.I. pigment orange 43, the C.I. pigment yellow 12, the C.I. pigment yellow 13, the C.I. pigment yellow 14, the C.I. pigment yellow 15, the C.I. pigment yellow 17, C. The I. pigment yellow 93, the C.I. pigment yellow 94, the C.I. pigment yellow 138, the C.I. pigment yellow 180, the C.I. pigment yellow 185, the C.I. pigment yellow 155, and C.I. pigment yellow 156 grade. It can mention.

[0047]

As paints for green or cyanogen, for example, C. I. pigment blue 15, the C.I. pigment blue 15:2, the C.I. pigment blue 15:3, the C.I. pigment blue 16, the C.I. pigment blue 60, and C.I. pigment green 7 grade can be mentioned.

[0048]

As a color, for example, C. I. solven tread 1 — said — 49 — said — 52 — said — 58 — said — 63 — said — 111 — said — 122 and the C.I. solvent yellow 19 — said — 44 — said — 77 — said — 79 — said — 81 — said — 82 — said — 93 — said — 98 — said — 103 — said — 104 — said — 112 — said — 162 and the C.I. solvent blue 25. said — 36 — said — 60 — said — 70 — said — 93 and the 95 grades can be used and these mixtures can also be used.

[0049]

According to a request, these organic colors and colors can be independent, or can carry out selection concomitant use of the plurality. An addition of paints is two to 20 mass % to toner entire volume, and 3 – 15 mass % is chosen preferably.

[0050]

Surface treatment of the colorant (color particle) which constitutes a toner of this invention may be carried out. As a surface modifier, a publicly known thing can be used conventionally, and a silane coupling agent, a titanium coupling agent, an aluminum coupling agent, etc. can specifically be used preferably. As a silane coupling agent, for example Methyl trimetoxysilane, Alkoxysilane, such as phenyltrimethoxysilane, methylphenyl dimethoxysilane, and diphenyldimethoxysilane, Siloxanes, such as hexamethyl disiloxane, gamma-chloropropyltrimetoxysilane, Vinyl trichlorosilane, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-glycidoxypopyltrimetoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-ureido propyl triethoxysilane, etc. can be mentioned. TTS marketed as a titanium coupling agent with a trade name called a "PUREN act" by Ajinomoto Co., Inc., for example, 9S, 38S, 41B, 46B, 55, 138S, 238S grade, the commercial item A-1 by Nippon Soda Co., Ltd., B-1, TOT, TST, TAA, TAT, TLA, TOG, TBSTA, A-10, TBT, B-2, B-4, B-7, B-10, TBSTA-400, TTS, TOA-30, TSDMA, TTAB, TTOP, etc. can be mentioned. As an aluminum coupling agent, "PUREN act AL-M" etc. by Ajinomoto Co., Inc. can be mentioned, for example.

[0051]

To colorant, it is desirable still more preferred that it is 0.01 to 20 mass %, and an addition of these surface modifiers is made into 0.1 – 5 mass %.

[0052]

As a surface treatment method of a color particle, a surface modifier can be added in dispersion liquid of a color particle, and a method which heats this system and to which it is made to react can be mentioned.

[0053]

After being extracted by filtration and repeating washing processing and filtration treatment by the same solvent, the drying process of the color particle by which surface treatment was carried out is carried out.

[0054]

(Polymerization nature monomer)

As a polymerization nature monomer used for production of binding resin concerning this invention, a hydrophobic monomer is made into an indispensable constituent and a cross-linking monomer is used if needed. It is desirable to contain at least one kind of monomer which has a monomer or a basic polar group which has the acid following polar group.

[0055]

(1) Hydrophobic monomer

Especially as a hydrophobic monomer which constitutes a monomer component, it is not limited and a publicly known monomer can be used conventionally. It can use combining one sort or two sorts or more of things so that the characteristic demanded may be filled.

[0056]

Specifically, a monovinylaromatic system monomer, an acrylic ester (meta) system monomer, a vinyl ester system monomer, a vinyl ether system monomer, a monoolefin system monomer, a diolefin system monomer, a halogenation olefin system monomer, etc. can be used.

[0057]

As a vinylaromatic system monomer, for example Styrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, p-methoxy styrene, p-phenylstyrene, p-chlorostyrene, p-ethylstyrene, p-n-butylstyrene, p-tert-butylstyrene, p-n-hexylstyrene, Styrene monomers, such as p-n-octylstyrene, p-n-nonylstyrene, p-n-decylstyrene, p-n-dodecylstyrene, 2,4-dimethylstyrene, and 3,4-dichlorostyrene, a derivative of those, etc. can be mentioned.

[0058]

As an acrylic monomer, for example Acrylic acid, methacrylic acid, methyl acrylate, Ethyl acrylate, butyl acrylate, acrylic acid-2-ethylhexyl, Acrylic acid cyclohexyl, acrylic acid phenyl, methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, butyl methacrylate, methacrylic acid hexyl, Methacrylic acid-2-ethylhexyl, beta-hydroxyethyl acrylate, gamma-aminoacrylic acid propyl, stearyl methacrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl methacrylate, etc. can be mentioned.

[0059]

As a vinyl ester system monomer, vinyl acetate, vinyl propionate, BENZOE acid vinyl, etc. can be mentioned, for example.

[0060]

As a vinyl ether system monomer, vinylmethyl ether, vinylethyl ether, vinyl isobutyl ether, vinylphenyl ether, etc. can be mentioned, for example.

[0061]

As a monoolefin system monomer, ethylene, propylene, isobutylene, 1-butene, 1-pentene, 4-methyl-1-pentene, etc. can be mentioned, for example.

[0062]

As a diolefin system monomer, butadiene, isoprene, chloroprene, etc. can be mentioned, for example.

[0063]

(2) Cross-linking monomer

In order to improve the characteristic of binding resin, a cross-linking monomer may be added. As a cross-linking monomer, for example Divinylbenzene, divinyl naphthalene, What has two or more unsaturated bonds, such as divinyl ether, diethylene-glycol methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, and diallyl phthalate, can be mentioned.

[0064]

(3) A monomer which has an acid polar group

alpha which has an alpha and beta-ethylenic unsaturated compound and the (b) sulfone group ($-\text{SO}_3\text{H}$) which have the (a) carboxyl group ($-\text{COOH}$) as a monomer which has an acid polar group, for example, a beta-ethylenic unsaturated compound, etc. can be mentioned.

[0065]

As an example of alpha which has $-\text{COO}$ group of (a), and a beta-ethylenic unsaturated compound, For example, metal salt, such as acrylic acid, methacrylic acid, boletic acid, maleic acid, itaconic acid, cinnamic acid, maleic acid monobutyl ester, maleic acid mono-octyl ester and these Na, and Zn, can be mentioned.

[0066]

As an example of alpha which has a $-\text{SO}_3\text{H}$ basis of (b), and a beta-ethylenic unsaturated compound, for example, sulfonation styrene, its Na salt, allylsulfosuccinic acid, allylsulfosuccinic acid octyl, its Na salt, etc. can be mentioned.

[0067]

(4) A monomer which has a basic polar group

1-12 carbon atoms which have a (i) amine group or the 4th class ammonium as a monomer which has a basic polar group — desirable — 2-8 — especially — desirable — acrylic ester (meta-) of fatty alcohol of 2. ((ii) — acrylic acid (meta-) amide by which JI substitution of the mono- ** was carried out by an alkyl group with 1-18 carbon atoms on meta-acrylic acid amide or optional N. (iii) A vinyl compound replaced by a heterocycle group which has N as a ring member and (iv) N,N-diallyl- alkylamine, or its quaternary ammonium salt can be illustrated. Especially, acrylic ester (meta) of fatty alcohol which has an amine group or a quaternary ammonium group of (i) is preferred as a monomer which has a basic polar group.

[0068]

(i) as an example of acrylic ester (meta-) of fatty alcohol which has an amine group or a quaternary ammonium group, Dimethylamino ethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, Diethylamino ethyl acrylate, diethylamino ethyl methacrylate, quaternary ammonium salt of the four above-mentioned compound, 3-dimethylaminophenyl acrylate, 2-hydroxy-3-metacryloxy propyl trimethylammonium salt, etc. can be mentioned.

[0069]

(ii) As acrylic acid (meta) amide by which dialkyl substitution was carried out, optional mono- ** on acrylic acid (meta) amide or N, Acrylamide, N-butylacrylamide, N,N-dibutylacrylamide, piperidyl acrylamide, methacrylamide, N-butylmethacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N-octadecylacrylamide, etc. can be mentioned.

[0070]

(iii) Vinylpyridine, vinyl pyrrolidone, vinyl-N-methylpyridiniumchloride, vinyl-N-ethylpyridiniumchloride, etc. can be mentioned as a vinyl compound replaced by a heterocycle group which has N as a ring member.

[0071]

(iv) As an example of N,N-diallyl- alkylamine, they are N,N-diaryl methylammonium chloride, N,N-diaryl ethylammonium chloride, etc.

(Polymerization initiator)

As a polymerization initiator which can supply a radical concerning this invention, especially if it is water solubility, it will not be limited, but a publicly known thing can be used. For example, persulfate (for example, potassium persulfate, ammonium persulfate, etc.), Although azo compounds (for example, 4,4'-azobis 4-cyanovaleric-acid and its salt, 2, and 2'-azobis (2-amidinopropane) salt etc.), a peroxide compound, etc. can be mentioned, it is not limited to these. It combines with a reducing agent if needed, and the above-mentioned polymerization initiator can be considered as a redox system initiator. By using a redox system initiator, polymerization activity can go up, and a fall of polymerization temperature can be aimed at, and also shortening of polymerization time can be attained, and it is desirable.

[0072]

As long as polymerization temperature is more than the minimum radical generation temperature of a polymerization initiator, any temperature may be chosen, but a range which is 50–90 ** is used. However, it is also possible to polymerize at a room temperature or temperature beyond it by using combination of a polymerization initiator (ascorbic acid etc.) of an ordinary temperature start, for example, hydrogen peroxide-reducing agents.

[0073]

(Chain transfer agent)

As a chain transfer agent concerning this invention, alkyl mercaptan of the carbon numbers 5–10 can be used.

[0074]

As alkyl mercaptan of the carbon numbers 5–10, Specifically n-pentylmercaptan, n-hexyl mercaptan, Although n-heptylmercaptan, n-octyl mercaptan, n-nonylmercaptan, n-decylmercaptan, 2-ethylhexyl mercaptan, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0075]

The amount of chain transfer agent used has preferred 0.01 – 5 mass % to a radical polymerization nature monomer composition, and its 0.05 – 4 mass % is more preferred. It is difficult to demonstrate an effect, and if 5 mass % is exceeded, a chain transfer agent remains in the unreacted state, and it is not desirable at less than 0.01 mass %.

[0076]

(Drainage system medium)

As for a drainage system medium concerning this invention, although water, organic solvents, these mixed liquor, etc. are mentioned, it is preferred that it is a drainage system solvent. The drainage system solvent refers to a medium which consists of the water 50 – 100 mass %, and zero to organic solvent 50 water-soluble mass %. An alcohol system organic solvent which does not dissolve binding resin which can illustrate methanol, ethanol, isopropanol, butanol, acetone, methyl ethyl ketone, a tetrahydrofuran, etc., and is obtained as a water-soluble organic solvent, for example is preferred.

[0077]

<<A manufacturing method of a toner>>

A manufacturing method of a toner of this invention is explained.

[0078]

A toner of this invention contains particle toner containing binding resin and colorant. External additives other than particle toner, such as a sliding agent, may be included. Particle toner may contain an additive agent called internal agents, such as an electrification modifier.

[0079]

Although a suspension polymerization method, a method of condensing / welding emulsion-polymerization particles, and binding resin can be dissolved as a manufacturing method of a toner and a dissolution suspension method etc. which are distributed among liquid can be mentioned, as a manufacturing method of a toner which cannot make volatile matter remain in a toner easily, a method of condensing / welding emulsion-polymerization particles is preferred.

[0080]

An example of a manufacturing method of a toner of this invention is shown below.

A manufacturing process of a toner mainly comprises a process shown below.

[0081]

- 1: A multistage polymerization process for obtaining a compound resin particle which a release agent and/or crystalline polyester contain to fields (the central part or interlayer) other than the outermost layer
- 2: The curing salting/fusing process which does curing salting/weld of a compound resin particle and a color particle, and obtains particle toner
- 3: Filtration and a washing process which filters the particle toner concerned from a dispersion-liquid system of particle toner, and removes a surface-active agent etc. from the particle toner concerned
- 4: A drying process which carries out reduced pressure drying of the particle toner by which washing processing was carried out,

5: A process of adding an external additive to particle toner by which the drying process was carried out if needed

It is ** constituted.

[0082]

Hereafter, each process is explained in detail.

[Multistage polymerization process]

A multistage polymerization process is a process of manufacturing a compound resin particle, by forming an enveloping layer which consists of a polymer of a monomer on the surface of a resin particle by a multistage polymerization method.

[0083]

In this invention, it is preferred to adopt a multistage polymerization method of 3 or more step polymerization from a viewpoint of the stability of manufacture and crushing strength of a toner obtained.

[0084]

Below, a 2 step-polymerization method and a 3 step-polymerization method which are the examples of representation of a multistage polymerization method are explained.

[0085]

<2 Step polymerization method>

A 2 step-polymerization method is a method of manufacturing a compound resin particle constituted by the central part (core) formed from the amount resin of polymers containing a release agent, and outer layer (husks) formed from low-molecular-weight resin. That is, a compound resin particle obtained by a 2 step-polymerization method comprises a core and an enveloping layer of one layer.

[0086]

If this method is explained concretely, after dissolving a release agent in the monomer L, preparing a monomer solution first and making a drainage system medium carry out oil droplet distribution of this monomer solution, dispersion liquid of a resin particle of the amount of polymers containing a release agent are prepared by carrying out polymerization (the 1st step polymerization) of this system.

[0087]

Subsequently, the monomer L for obtaining a polymerization initiator and low-molecular-weight resin to dispersion liquid of this resin particle is added, and it is the method of forming an enveloping layer which consists of resin (polymer of the monomer L) of low molecular weight on the surface of a resin particle by performing polymerization (the 2nd step polymerization) for the monomer L under existence of a resin particle.

[0088]

<3 Step polymerization method>

A 3 step-polymerization method is a method of manufacturing a compound resin particle constituted by outer layer (husks) formed from the central part (core) formed from the amount resin of polymers, an interlayer containing a release agent, and low-molecular-weight resin. That is, a compound resin particle obtained by a 3 step-polymerization method comprises a core and a two-layer enveloping layer.

[0089]

If this method is explained concretely, while adding in a solution dispersion liquid of a resin particle first obtained by polymerization (the 1st step polymerization) according to a conventional method, By carrying out polymerization (the 2nd step polymerization) of this system to it, after making the above-mentioned drainage system medium carry out oil droplet distribution of the monomer solution in which make the monomer M come to dissolve a release agent, An enveloping layer (interlayer) which consists of binding resin (polymer of the monomer M) containing a release agent on the surface of a resin particle (nuclear particle) is formed, and dispersion liquid of a compound resin particle (amount resin of polymers-medium-molecular-weight resin) are prepared.

[0090]

Subsequently, by adding the monomer L for obtaining a polymerization initiator and low-

molecular-weight resin to dispersion liquid of an obtained compound resin particle, and carrying out polymerization (the 3rd step polymerization) of the monomer L to them under existence of a compound resin particle, An enveloping layer which consists of binding resin (polymer of the monomer L) of low molecular weight is formed in the surface of a compound resin particle. In a described method, by incorporating the 2nd step polymerization, a release agent can be distributed minutely and uniformly and it is desirable.

[0091]

As a polymerizing method suitable in order to form a resin particle or an enveloping layer containing a release agent, A water soluble polymerization initiator is added to dispersion liquid obtained by making a drainage system medium which dissolves a surface-active agent of concentration below critical micellar concentration carry out oil droplet distribution of the monomer solution which dissolved a release agent in a monomer using mechanical energy, and preparing dispersion liquid to it, A method (henceforth [this invention] a "mini-emulsion technique") of carrying out a radical polymerization within an oil droplet can be mentioned, an effect of this invention can be demonstrated more, and it is desirable. In a described method, it may replace with a water soluble polymerization initiator, or an oil soluble polymerization initiator may be used with a water soluble polymerization initiator.

[0092]

According to the mini emulsion technique which forms an oil droplet mechanically, unlike the usual emulsion polymerization method, a release agent dissolved in an oil phase cannot ****, and a release agent of quantity sufficient in a resin particle formed or an enveloping layer can be introduced.

[0093]

As a dispersion machine for performing oil droplet distribution by mechanical energy here, Not a thing limited especially but agitating equipment "Clare mix (CLEARMIX)" (made by M Technique Co., Ltd.) provided with a rotor which carries out a high velocity revolution, for example, an ultrasonic dispersion machine, a mechanical homogenizer, the Menton gaulin, a pressure type homogenizer, etc. can be mentioned. As a dispersed particle diameter, it is referred to as 10-1000 nm, and 50-1000 nm is 30-300 nm still more preferably preferably.

[0094]

Publicly known methods, such as an emulsion polymerization method, a suspension polymerization method, and a seed polymerization method, are also employable as other methods of polymerizing for forming a resin particle or an enveloping layer containing a release agent. These polymerizing methods are resin particles (nuclear particle) or enveloping layers which constitute a compound resin particle, and also in order to obtain what does not contain a release agent and crystalline polyester, they are employable.

[0095]

As for particle diameter of a compound resin particle obtained by this polymerization process, it is preferred that it is in the range of 10-1000 nm by a mass average grain size measured using an electrophoresis light scattering photometer "ELS-800" (made by Otsuka Electronics Co., Ltd.).

[0096]

It is desirable still more preferred that it is in the range of 48-74 **, and glass transition temperature (Tg) of a compound resin particle is 52-64 **.

[0097]

As for softening temperature of a compound resin particle, it is preferred that it is in the range of 95-140 **.

[Curing salting/fusing process]

This curing salting/fusing process are processes of obtaining protean (non-globular form) particle toner for a compound resin particle obtained by said multistage polymerization process, and a color particle by curing salting / thing which you make welding (curing salting and weld are advanced simultaneously).

[0098]

Curing salting as used in the field of this invention means making a compound resin particle in

the state where it distributed in solution condense using an operation of a salt. It says that weld vanishes an interface between particles of the resin particles condensed by the above-mentioned curing salting. The curing salting/weld of this invention put that two processes, curing salting and weld, happen one by one or an act made to cause one by one. In order to make curing salting and weld perform simultaneously, it is necessary to make particles (a compound resin particle, a color particle) condense under temperature conditions more than glass transition temperature (T_g) of binding resin which constitutes a compound resin particle.

[0099]

In this curing salting/fusing process, curing salting/weld of internal agent particles (particles whose number average primary particle diameter is about 10–1000 nm), such as a charge controlling agent, may be done with a compound resin particle and a color particle. Surface treatment of the color particle may be carried out, and it can use a publicly known thing conventionally as a surface modifier.

[0100]

Where a color particle is distributed in solution, curing salting / weld processing is performed. A drainage system medium by which a color particle is distributed has preferred solution in which a surface-active agent is dissolved by concentration more than critical micellar concentration (CMC).

[0101]

Although a dispersion machine in particular used for distributed processing of a color particle is not limited, preferably, Agitating equipment provided with a rotor which carries out a high velocity revolution "Clare mix (CLEARMIX)" (made by M Technique Co., Ltd.), Medium type dispersion machines, such as application-of-pressure dispersion machines, such as the ultrasonic dispersion machine, mechanical homogenizer, and Menton gaulin and a pressure type homogenizer, a GETTSU man mill, and a diamond fine mill, are mentioned.

[0102]

In dispersion liquid in which a compound resin particle and a color particle are distributing a compound resin particle and a color particle curing salting / in order to make it weld, while adding a salting agent (flocculating agent) more than critical aggregation concentration, it is required to heat these dispersion liquid more than glass transition temperature (T_g) of a compound resin particle.

[0103]

As a temperature requirement suitable curing salting / in order to make it weld, it is considered as $-(T_g+10)$ (T_g+50 **), and is especially considered as $-(T_g+15)$ (T_g+40 **) preferably. In order to make it weld effectively, an organic solvent which carries out the infinite dissolution may be added in water.

[0104]

[Filtration and a washing process]

In this filtration and washing process, filtration treatment which filters the particle toner concerned from a dispersed system of particle toner obtained at the above-mentioned process, and washing processing which removes affixes, such as a surface-active agent and a salting agent, from filtered particle toner (cake-like set thing) are performed.

[0105]

It is not limited [filtration process / in particular / that are performed using a filtration-under-reduced-pressure method, the filter press, etc. which are performed here as the filtration treatment method using a centrifuge method, a nutsche, etc.].

[0106]

[Drying process]

This process is a process of carrying out the vacuum drying process of the particle toner by which washing processing was carried out.

[0107]

As a reduced-pressure-drying machine used at this process, although a decompression spray dryer, a vacuum freeze dryer, a reduced-pressure-drying machine, etc. can be mentioned, it is not limited to these, for example. Specifically, it is preferred to use a settlement shelf dryer, a

portable shelf dryer, a fluidized bed drying machine, a rotary dryer, or a stirring type dryer etc. which can be decompressed.

[0108]

Conditions at the time of reduced pressure drying should just be below Tg of binding resin which drying temperature used for a toner, and a decompression degree, drying time in particular, etc. are not limited, but can be set up suitably.

[0109]

When the particle toner by which the drying process was carried out is condensing by weak particle thinning-out power, crack processing of the floc concerned may be carried out. As a crack processing unit, mechanical crack devices, such as a jet mill, a Henschel mixer, a coffee mill, and a food processor, can be used here.

[0110]

As for a toner of this invention, it is preferred to form a compound resin particle under absence of colorant, to add dispersion liquid of a color particle to dispersion liquid of the compound resin particle concerned, and to prepare compound resin particle concerned and a color particle curing salting / by making it weld.

[0111]

Thus, a polymerization reaction for obtaining a compound resin particle is not checked by performing preparation of a compound resin particle by a system in which colorant does not exist. For this reason, according to the toner of this invention, outstanding offset-proof nature is not spoiled and contamination or image soil of an anchorage device by accumulation of a toner are not generated.

[0112]

Since the surface characteristic of particle toner obtained becomes it is homogeneous and sharp [electrification quantity distribution], it can form a picture excellent in sharp nature over a long period of time. According to the toner with homogeneous presentation, molecular weight, and surface characteristic between such particle toner. In an image formation method including a fixing process by a contact heating method, maintaining a good adhesive property (high fixing strength) over a transferred body, improvement in offset-proof nature and the coiling-round prevention characteristic can be aimed at, and a picture which has moderate gloss is acquired.

[0113]

Next, each constituting factor used at a toner production process is explained in detail.

(Surface-active agent)

In order to use the above-mentioned polymerization nature monomer and to perform especially mini emulsion polymerization, it is preferred to perform oil droplet distribution into solution using a surface-active agent. It cannot be limited especially as a surface-active agent, but can be used, for example, the following ionic surfactant can be mentioned as an example of a suitable compound.

[0114]

as an ionic surfactant — concrete — a sulfonate (sodium dodecylbenzenesulfonate.) Arylated alkyl polyether sulphone acid sodium, 3,3-disulfon diphenylurea-4,4-diazobis-amino-8-naphthol 6-sulfone sodium, Alt. carboxy *****-****- dimethylaniline, 2,2,5,5-tetramethyl triphenylmethane 4,4-diazobis-beta naphthol 6-sulfone sodium, etc., sulfuric ester salt (sodium dodecyl sulfate and sodium tetradecyl sulfate.) Pentadecylsodium sulfate, octylsodium sulfate, etc. can mention fatty acid salt (sodium oleate, sodium laurate, sodium caprate, sodium caprylate, sodium caproate, potassium stearate, oleic acid calcium, etc.) etc.

[0115]

A nonionic surface-active agent can also be used. Specifically Polyethylene oxide, polypropylene oxide, Combination of polypropylene oxide and polyethylene oxide, Ester of a polyethylene glycol and higher fatty acid, ester of alkylphenol polyethylene oxide, higher fatty acid, and a polyethylene glycol, ester of higher fatty acid and polypropylene oxide, sorbitan ester, etc. can be mentioned.

[0116]

Although these surface-active agents are mainly used as an emulsifier at the time of an

emulsion polymerization, they may be used for other process or other purposes.

[0117]

(Flocculating agent)

What is chosen from metal salt shown below as a flocculating agent used by this invention is preferred.

[0118]

As metal salt, tervalent metal salt, such as metal salt of bivalence, such as a salt of alkaline-earth metals, such as a salt of alkaline metals, such as metal of monovalence, for example, sodium, potassium, and lithium, and metal of bivalence, for example, calcium, and magnesium, manganese, and copper, iron, and aluminum, etc. can be mentioned.

[0119]

A concrete example of these metal salt is shown below. As an example of metal salt of metal of monovalence, a calcium chloride, zinc chloride, copper sulfate, magnesium sulfate, manganese sulfate, etc. can be mentioned as metal salt of sodium chloride, potassium chloride, a lithium chloride, and metal of bivalence. An aluminium chloride, ferric chloride, etc. can be mentioned as tervalent metal salt. These are suitably chosen according to the purpose. Generally, the metal salt of bivalence of critical aggregation concentration of tervalent metal salt whose critical aggregation concentration (a coagulation value or a coagulation point) is small is smaller than metal salt of monovalence.

[0120]

Critical aggregation concentration is an index about the stability of a dispersed matter in aqueous dispersion liquid, adds a flocculating agent and shows concentration of a point that condensation takes place. This critical aggregation concentration changes with latex itself and dispersing agents a lot. For example, it is described by work "high polymer chemistry 17,601" (1960) besides Seizo Okamura etc., and the value can be known if these statements are followed. It is also possible to make into critical aggregation concentration salt concentration of a point that change concentration into particle dispersion liquid made into the purpose, add a desired salt to them as an option, measure F-potential of the dispersion liquid, and F-potential begins to change.

[0121]

In a manufacturing method of a toner concerning this invention, polymer-particulates dispersion liquid are processed so that it may become the concentration more than critical aggregation concentration using metal salt. At this time, it is arbitrarily chosen according to that purpose whether metal salt is directly added with a natural thing or it adds as solution. To add as solution, added metal salt needs to become to capacity of polymer particle dispersion liquid, and the total capacity of a metallic salt solution more than critical aggregation concentration of a polymer particle.

[0122]

Although the concentration of metal salt used as a flocculating agent should just be more than critical aggregation concentration, critical aggregation concentration is added 1.5 or more times still more preferably 1.2 or more times preferably.

[0123]

(Release agent)

As for a toner of this invention, it is preferred that it is the toner which made a resin particle which included a release agent weld in a drainage system medium. Thus, a toner with which a release agent was minutely distributed by curing salting / making it weld in a drainage system medium in a resin particle which made a release agent include in a resin particle, and a color particle can be obtained.

[0124]

As this release agent, low molecular weight polypropylene (number average molecular weight =1500-9000), low molecular weight polyethylene, etc. can be mentioned, for example. As a desirable compound, an ester system compound expressed with a following general formula (1) can be mentioned in these.

[0125]

General formula (1)



in a general formula (1) — n — an integer of 1-4 — desirable — 2-4 — further — desirable — 3-4 — it is 4 especially preferably. R^1 and R^2 show a hydrocarbon group which may have a substituent respectively. R^1 has the preferred carbon numbers 1-40, 1-20 are more preferred, and 2-5 are still more preferred. R^2 has the preferred carbon numbers 1-40, 16-30 are more preferred, and 18-26 are still more preferred.

[0126]

Next, an example of a typical compound is shown below.

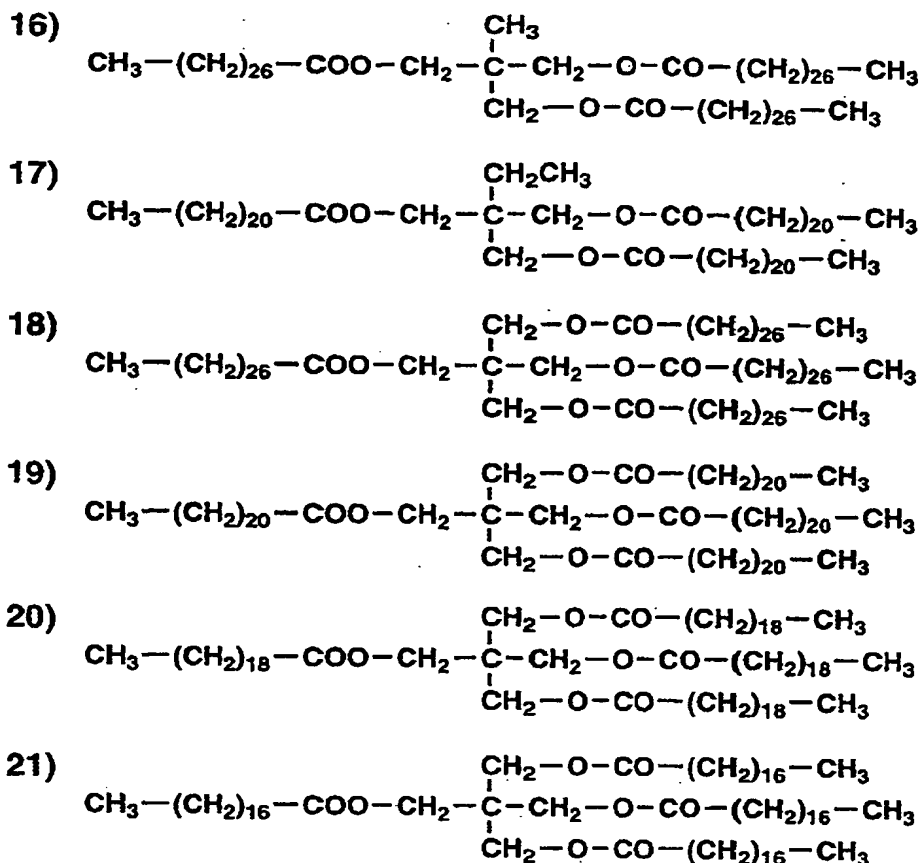
[0127]

[Formula 1]

- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
- 7)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 8)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}} -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 9)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}} -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$$
- 10)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 13)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 15)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$

[0128]

[Formula 2]



[0129]

The addition of the above-mentioned compound has preferred 1 - 30 mass % to toner entire volume, its 2 - 20 mass % is more preferred, and ** 3 - 15 mass % are still more preferred.

[0130]

(Solvent which carries out the infinite dissolution at water)

As a solvent which carries out the infinite dissolution to water, by this invention, the formed binding resin is dissolved and it is chosen from what is not. Specifically, ether, such as nitril, such as alcohols, such as methanol, ethanol, propanol, isopropanol, t-butanol, methoxy ethanol, and butoxyethanol, and acetonitrile, and dioxane, etc. can be mentioned. In these, ethanol, propanol, and isopropanol are preferred.

[0131]

(Charge controlling agent)

Although the toner of this invention contains binding resin and colorant, a charge controlling agent etc. can also be contained if needed.

[0132]

As this charge controlling agent, what can be distributed underwater can be used in various publicly known things. Specifically, metal salt of a nigrosine series color, naphthenic acid, or higher fatty acid, alkoxyl-ized amine, a quarternary-ammonium-salt compound, an azo metal complex, salicylic acid metal salt, or its metal complex can be mentioned.

[0133]

(External additive)

A toner of this invention adds an external additive to a formed toner, and by methods, such as high-speed churning, it makes an external additive adhere to a toner surface, and it can be used for it. A better picture can be acquired by making an external additive adhere to a toner surface.
[0134]

As this external additive, although inorganic particles, organic particulates, etc. can be mentioned, it is not limited to these, for example.
[0135]

As inorganic particles, inorganic particles, such as silica, a titania, and alumina, are preferred, and, as for these inorganic matter particles, specifically, it is still more preferred that hydrophobing processing is carried out by a silane coupling agent, titanium coupling agent, etc. Although not limited especially as a grade of hydrophobing processing, a thing of 40–95 is preferred as methanol WETTA kinky thread tea. Methanol WETTA kinky thread tea evaluates wettability to methanol. This method carries out 0.2g weighing of the inorganic particles of a measuring object to 50 ml of distilled water put in a beaker of 200 ml of inner capacity, and adds. It is slowly dropped until the inorganic whole particle gets wet, after a tip has agitated methanol slowly from buret by which the dipping is carried out into a fluid. When quantity of methanol required in order to wet this inorganic particle thoroughly is set to a (ml), the degree of hydrophobing is computed by a following formula.
[0136]

Degree of hydrophobing = $[a/(a+50)] \times 100\%$

Specifically as organic particulates, styrene resin particles, styrene-acrylic-resin particles, polyester resin particle urethane resin particles, etc. are used preferably.
[0137]

An addition of this external additive has [be / it / under / toner / receiving] preferred 0.1 – 5.0 mass %, and its 0.5 – 4.0 mass % is more preferred. As an external additive, it may be used combining various things.
[0138]

(Developer)

A toner of this invention can be used as an one-ingredient developer or a two component developer.
[0139]

When using as an one-ingredient developer, what was made to contain a 0.1–0.5-micrometer magnetic particle, and was made into one ingredient of magnetism developer is mentioned into one ingredient of nonmagnetic developer, or a toner, and all can be used.
[0140]

It can mix with a career which is a magnetic particle, and a toner of this invention can be used as a two component developer. As a career, a publicly known material can be used from the former, such as an alloy of metal, such as iron, a ferrite, and magnetite, those metal, and metal, such as aluminum and lead, for example. In these, ferritic grain is preferred. As volume average particle diameter of the above-mentioned career, a 15–100-micrometer thing is preferred, and what is 25–80 micrometers is more preferred.
[0141]

Measurement of volume average particle diameter of a career can be typically measured with a laser diffraction type size distribution measuring device "HEROSU" (made by sympathizer tick incorporated company) provided with a wet dispersing machine.
[0142]

As a career, what is called a pitch powder type career that distributed a magnetic particle can also be used into a thing which coated a magnetic particle with resin, or resin. As resin for coating, olefin system resin, styrene resin, styrene acrylic resin, silicone series resin, ester system resin, or fluoride content polymer system resin can be mentioned, for example. As resin for constituting a pitch powder type career, styrene acrylic resin, polyester resin, fluororesin, phenol resin, etc. can be mentioned, for example.
[0143]

Next, an image formation method and an image forming device using a toner of this invention are

explained.

[0144]

Drawing 1 is a section lineblock diagram of an image forming device in which an example of an image formation method which uses a toner of this invention is shown.

[0145]

An image forming device shown in drawing 1 is an image forming device by a digital system, and comprises image reading section A, the image processing portion B (graphic display abbreviation), the image formation part C, and the transfer paper transportation part D as a transfer paper transportation means.

[0146]

An automatic manuscript informer stage which carries out automatically carry of the manuscript is provided in the upper part of image reading section A, addressing separation conveyance to one sheet of the manuscript laid on the manuscript mounting base 111 is carried out by the manuscript transportation roller 112, and reading of a picture is performed in the read position 113a. A manuscript which manuscript reading ended is discharged on the manuscript delivery pan 114 by the manuscript transportation roller 112.

[0147]

Reading operation by the speed v of the 1st mirror unit 115 that comprises a lighting lamp and the 1st mirror by which a picture of a manuscript at the time of being placed on the platen glass 113 constitutes a scanning optical system on the other hand, It is read by movement by speed $v/2$ to the direction of the 2nd mirror unit 116 that comprises the 2nd mirror and the 3rd mirror which were located in the shape of a V character.

[0148]

Image formation of the read picture is carried out to an acceptance surface of image sensor CCD which is a line sensor through the projection lens 117. After it performs an A/D conversion after photoelectric conversion of the optical image of line form by which image formation was carried out on image sensor CCD was carried out to an electrical signal (luminance signal) one by one, and processing of converted density, filtering, etc. is performed in the image processing portion B, image data is once memorized by memory.

[0149]

The photo conductor (henceforth a photo conductor drum) 121 of the shape of a drum which is electrostatic latent image support as an image formation unit in the image formation part C, Electrifying device [which is an electrifying means] 122, developer [which is developing means] 123, transfer machine [which is transfer means] 124, eliminator [which is separating mechanism] 125, cleaning device 126, and PCL(precharge lamp) 127 is respectively arranged in order of operation at the periphery. The photo conductor 121 is what carried out spreading formation of the photoconductivity compound on a drum base, an organic photoreceptor (OPC) is used preferably and the drive revolution of the graphic display is carried out clockwise, for example.

[0150]

After uniform electrification by the electrifying device 122 is made to the rotating photo conductor 121, image exposure based on a picture signal called from a memory of the image processing portion B by the exposure optical system 130 is performed. The exposure optical system 130 which is a writing means makes a laser diode which is not illustrated a source of luminescent light, pass the rotating polygon mirror 131, ftheta lens (with no numerals), and a cylindrical lens (with no numerals) -- an optical path being bent by the reflective mirror 132, and horizontal scanning being made, and, In a position of A_0 , image exposure is performed to the photo conductor 121, and a latent image is formed by rotation (vertical scanning) of the photo conductor 121. With an example of this embodiment, it exposes to a character part and a latent image is formed.

[0151]

As for a latent image on the photo conductor 121, by the developer 123, reversal development is performed and a toner image of a visible image is formed in the surface of the photo conductor 121. The feed unit 141 as a transfer paper storing means (A) in which the transfer paper P of

size with which image formation units differ caudad was stored in the transfer paper transportation part D, 141 (B) and 141 (C) are provided and the manual paper feed unit 142 which performs a manual paper feed is formed in the side, In accordance with the carrying path 140, paper is fed to the transfer paper P chosen from those either by the guide roller 143, After the transfer paper P stops by the resist roller pair 144 which makes inclination of a transfer paper and correction of a bias to which paper is fed, paper re feeding is performed, It shows around at the carrying path 140, the pre transfer roller 143a, and the transfer penetration guide plate 146, A toner image on the photo conductor 121 is transferred by the transfer paper P with the transfer machine 124 in the transfer position Bo, and, subsequently electricity is discharged by the eliminator 125, and it dissociates from the 121st page of a photo conductor, and the transfer paper P is conveyed by the fixing assembly 150 with the conveying machine 145.

[0152]

The fixing assembly 150 has the fixing roller 151 and the pressurizing roller 152, heats the transfer paper P by passing between the fixing roller 151 and the pressurizing rollers 152, and carries out ** arrival of the toner by application of pressure. It is cooled by the condensator 163 and the transfer paper P which finished fixing of a toner image is discharged on the delivery tray 164. The transfer paper P delivered to the delivery tray 164 is arranged by hand, and is used. Under the present circumstances, it is preferred to cool with a condensator so that a transfer paper immediately after delivery at the time of a continuous print may be 80 ** or less.

[0153]

[Example]

Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to these embodiments.

[0154]

<<Particle toner preparation>>

[Preparation of the particle toner 1]

<1: Preparation [of a nuclear particle] (1st step polymerization)>

To the 5000-ml separable flask furnished with agitating equipment, a thermo sensor, a condenser tube, and a nitrogen introduction device. Temperature up of the internal temperature was carried out to 80 **, having prepared the surfactant solution which dissolved the anionic system surface-active agent $A(C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na)$ 7.08g in the ion exchange water 3010g, and stirring by 230-rpm agitating speed under a nitrogen air current.

[0155]

To this surfactant solution, the initiator solution which dissolved 10.0 g of polymerization initiators (potassium persulfate: KPS) in the ion exchange water 300g is added, 70.1 g of styrene, 19.9 g of n-butyl acrylate after temperature shall be 75 **, The polymerization nature monomer mixed liquor which consists of the methacrylic acid 10.9g is dropped over 1 hour, The initiator solution which dissolved KPS3.0g in the ion exchange water 100g further when heating churning of this system was carried out at 75 **, the polymerization was started and polymerization conversion reached to 94% is added, It polymerized by heating this system at 75 ** and stirring it for 2 hours (the 1st step polymerization), and the resin particle (dispersion liquid of the resin particle which consists of amount resin of polymers) was prepared. The polymerization conversion in this stage was 98%. Let this be "a resin particle (1H)."

[0156]

<2: Formation [of an interlayer] (2nd step polymerization)>

In the flask furnished with agitating equipment, 105.6 g of styrene, Said 72.0g of illustration compounds 19 were added as a release agent, and at 80 **, it warmed, dissolved in the mixed liquor which consists of 30.0 g of n-butyl acrylate, the methacrylic acid 15.4g, and the n-pentylmercaptan 5.6g, and the monomer solution 1 was prepared. Subsequently, the surfactant solution which dissolved 1.6 g of the above-mentioned anionic system surface-active agent A in the ion exchange water 2700g is heated at 98 **, After adding said 28g of resin particles (1H) which are dispersion liquid of a nuclear particle by solid content conversion to this surfactant solution, with the mechanical dispersion machine "Clare mix (CLEARMIX)" (made by M

Technique Co., Ltd.) which has a circulating route. Mixture dispersion of the monomer solution 1 which prepared [above-mentioned] was carried out, and the emulsified liquid containing the emulsification particles which have a uniform dispersed particle diameter (284 nm) was prepared.

[0157]

Subsequently, the initiator solution and the ion exchange water 750g which dissolved 5.0 g of polymerization initiators (KPS) in the ion exchange water 150g are added to this emulsified liquid. The initiator solution which dissolved 1.5 g of KPS in the ion exchange water 50g further when heating stirring of this system was carried out at 80 **, the polymerization was started and polymerization conversion reached to 94% is added. It polymerized by heating this system at 75 ** and agitating it for 2 hours (the 2nd step polymerization), and the resin particle (dispersion liquid of the compound resin particle of the structure where the surface of the resin particle which consists of amount resin of polymers was covered with medium-molecular-weight resin) was obtained. The polymerization conversion in this stage was 98%. Let this be "a resin particle (1HM)."

[0158]

When the above "resin particle (1HM)" was dried and having been observed with the scanning electron microscope, the particles (400-1000 nm) which use as the main ingredients the illustration compound 19 which was not enclosed by latex were observed.

[0159]

<3: Formation [of an outer layer] (3rd step polymerization)>

Add to "the resin particle (1HM)" which prepared [above-mentioned], and the initiator solution which dissolved 6.8 g of polymerization initiators (KPS) in the ion exchange water 200g under 80 ** temperature conditions, The mixed liquor which consists of 300 g of styrene, 95 g of n-butyl acrylate, the methacrylic acid 15.3g, and the n-pentylmercaptan 10.4g was dropped over 1 hour. The initiator solution which dissolved 2.0 g of KPS in the ion exchange water 65g further when heating churning of this system was carried out at 80 **, the polymerization was started after the end of dropping and polymerization conversion reached to 94% is added. After polymerizing by heating this system at 80 ** and stirring it for 2 hours (the 3rd step polymerization), it cools to 28 **, and it is a resin particle (with the central part which consists of amount resin of polymers.). It has an interlayer who consists of medium-molecular-weight resin, and an outer layer which consists of low-molecular-weight resin, and the dispersion liquid of the compound resin particle which the illustration compound 19 contains as a release agent in the interlayer were obtained. The polymerization conversion in this stage was 98%. Let this resin particle be "a resin particle (1HML)."

[0160]

<Preparation of latex (1L)>

In the flask furnished with an agitating device, add and the initiator solution which dissolved 14.8 g of polymerization initiators (KPS) in the ion exchange water 400g under 80 ** temperature conditions, 600 g of styrene, 190 g of n-butyl acrylate, the methacrylic acid 30.0g, The mixed liquor which consists of the n-pentylmercaptan 20.0g is dropped over 1 hour, The initiator solution which dissolved 4.4 g of KPS in the ion exchange water 200g further when heating churning of this system was carried out at 80 **, the polymerization was started and polymerization conversion reached to 94% is added. After polymerizing by heating this system at 80 ** and agitating it for 2 hours, it cooled to 28 ** and latex (resin particle dispersion liquid which consists of low-molecular-weight resin) was obtained. The polymerization conversion in this stage was 98%. Let this latex be "latex (1L)."

[0161]

The resin particle which constitutes this "latex (1L)" has molecular weight peaks in 11,000 with a number average molecular weight (Mn).

The mass average grain size of this resin particle was 128 nm.

[0162]

(Distribution of colorant)

90.0 g of the anionic system surface-active agent A was agitated and dissolved in the ion exchange water 1600g. The dispersion liquid (henceforth "the colorant dispersion liquid 1") of the color particle were prepared by adding gradually, ranking second and carrying out the distributed processing of 400g of the C.I. pigment blue 15:3 using "the Clare mix" (made by M Technique Co., Ltd.), agitating this solution. When the particle diameter of the color particle in these the "colorant dispersion liquid 1" was measured using the electrophoresis light scattering photometer "ELS-800" (made by Otsuka Electronics Co., Ltd.), it was 110 nm in mass mean particle diameter.

[0163]

(Condensation and fusing process)

420.7 g (solid content conversion) of said prepared "resin particles (1HML)", the ion exchange water 900g, and "colorant dispersion-liquid 1" 166g which prepared [above-mentioned] were put into the reaction vessel (4 mouth flask) furnished with a thermo sensor, a condenser tube, a nitrogen introduction device, and agitating equipment, and was stirred. After adjusting the temperature in a container to 30 **, the sodium hydroxide solution of 5 mol / L was added to this solution, and pH was adjusted to 9.0.

[0164]

Subsequently, it added, having poured under stirring the solution which dissolved the magnesium chloride and 6 hydrate 12.1g in the ion exchange water 1000g for 10 minutes at 30 **. After neglecting it for 3 minutes, temperature up was started, temperature up was carried out to 90 **, having poured this solution for 60 minutes, and growth of particles was started. When the particle diameter of meeting particles was measured by "Coulter counter TA-2" and volume average particle diameter was set to 5.0 micrometers in the state, the solution which dissolved 40.2 g of sodium chloride in the ion exchange water 1000g as a stop agent was added, and particle growth was stopped. Weld was made to continue by carrying out heating churning over 2 hours as maturation treatment with the degree of solution temperature of 98 **. Then, it cooled to 30 ** on condition of for 8 **/.

[0165]

(Shelling process)

96 g of said prepared "latex (1L)" was added to the particles which performed condensation and weld, heating and churning were continued to them for 3 hours, and the floc surface of "the resin particle (1HML)" was made to carry out shelling of "the latex (1L)" to them by the above. Subsequently, 40.2 g of sodium chloride was added, and it cooled and ranked second to 30 ** on the temperature fall conditions for 8 **/, and chloride was added, pH was adjusted to 2.0, and churning was stopped.

[0166]

(Drying process)

The weld particles which carried out shelling as mentioned above are filtered, and 45 ** ion exchange water washes repeatedly.

Then, after drying using the reduced-pressure-drying machine and removing the residual volatility goods and the polymerization nature monomer in particle toner, it cracked with the Henschel mixer and "the particle toner 1" was prepared by sifting out by the screen of a 45-micrometer mesh.

Desiccation was decompressed to about 10 kPa(s) and performed by holding for 10 hours at 45 **.

[0167]

[Preparation of the particle toner 2]

"The particle toner 2" was prepared like "the particle toner 1" except having changed into n-octyl mercaptan n-pentylmercaptan of the chain transfer agent used by preparation of "the particle toner 1."

[0168]

[Preparation of the particle toner 3]

"The particle toner 3" was prepared like "the particle toner 1" except having changed into n-decylmercaptan n-pentylmercaptan of the chain transfer agent used by preparation of "the

particle toner 1."

[0169]

[Preparation of the particle toner 4]

"The particle toner 4" was prepared like "the particle toner 1" except having changed into 30 ** the drying temperature of the drying process set up by preparation of "the particle toner 1" from 45 **.

[0170]

[Preparation of the particle toner 5]

"The particle toner 5" was prepared like "the particle toner 1" except having changed the drying time of the drying process set up by preparation of "the particle toner 1" from 10 hours in 5 hours.

[0171]

[Preparation of the particle toner 6]

"The particle toner 6" was prepared like "the particle toner 1" except having changed the drying time of the drying process set up by preparation of "the particle toner 1" from 10 hours in 5 hours, and having changed drying temperature into 30 ** from 45 **.

[0172]

[Preparation of the particle toner 7]

"The particle toner 7" was prepared like "the particle toner 1" except having changed the drying time of the drying process set up by preparation of "the particle toner 1" from 10 hours in 20 hours.

[0173]

[Preparation of the particle toner 8]

"The particle toner 8" was prepared like "the particle toner 1" except having changed as follows preparation of the nuclear particle set up by preparation of "the particle toner 1", an interlayer's formation, formation of an outer layer, and preparation of latex, and having changed the drying time of the drying process from 10 hours in 20 hours.

[0174]

<1: Preparation [of a nuclear particle] (1st step polymerization)>

To the 5000-ml separable flask furnished with agitating equipment, a thermo sensor, a condenser tube, and a nitrogen introduction device. Temperature up of the internal temperature was carried out to 80 **, having prepared the surfactant solution which dissolved the anionic system surface-active agent $A(C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na)$ 7.08g in the ion exchange water 3010g, and stirring by 230-rpm agitating speed under a nitrogen air current.

[0175]

To this surfactant solution, the initiator solution which dissolved 10.0 g of polymerization initiators (potassium persulfate: KPS) in the ion exchange water 300g is added, 70.1 g of styrene, 19.9 g of n-butyl acrylate after temperature shall be 75 **, The polymerization nature monomer mixed liquor which consists of the methacrylic acid 10.9g is dropped over 1 hour, The initiator solution which dissolved 3.0 g of KPS in the ion exchange water 50g further when heating churning of this system was carried out at 75 **, the polymerization was started and polymerization conversion reached to 94% is added, The initiator solution which dissolved 3.0 g of KPS in the ion exchange water 50g further when it polymerized by having carried out heating churning of this system at 75 ** and polymerization conversion reached to 97% is added, It polymerized by heating this system at 75 ** and stirring it for 2 hours (the 1st step polymerization), and the resin particle (dispersion liquid of the resin particle which consists of amount resin of polymers) was prepared. The polymerization conversion in this stage was 99%. Let this be "a resin particle (8H)."

[0176]

<2: Formation [of an interlayer] (2nd step polymerization)>

In the flask furnished with agitating equipment, 105.6 g of styrene, Said 72.0g of illustration compounds 19 were added as a release agent, and at 80 **, it warmed, dissolved in the mixed liquor which consists of 30.0 g of n-butyl acrylate, the methacrylic acid 15.4g, and the n-

pentylmercaptan 5.6g, and the monomer solution 1 was prepared. Subsequently, the surfactant solution which dissolved 1.6 g of the above-mentioned anionic system surface-active agent A in the ion exchange water 2700g is heated at 98 **, After adding said 28g of resin particles (8H) which are dispersion liquid of a nuclear particle by solid content conversion to this surfactant solution, with the mechanical dispersion machine "Clare mix (CLEARMIX)" (made by M Technique Co., Ltd.) which has a circulating route. Mixture dispersion of the monomer solution 1 which prepared [above-mentioned] was carried out, and the emulsified liquid containing the emulsification particles which have a uniform dispersed particle diameter (284 nm) was prepared.

[0177]

Subsequently, the initiator solution and the ion exchange water 750g which dissolved 5.0 g of polymerization initiators (KPS) in the ion exchange water 150g are added to this emulsified liquid, The initiator solution which dissolved 1.5 g of KPS in the ion exchange water 25g further when heating stirring of this system was carried out at 80 **, the polymerization was started and polymerization conversion reached to 94% is added, The initiator solution which dissolved 1.5 g of KPS in the ion exchange water 25g further when it polymerized by having carried out heating churning of this system at 80 ** and polymerization conversion reached to 97% is added, It polymerized by heating this system at 75 ** and agitating it for 2 hours (the 2nd step polymerization), and the resin particle (dispersion liquid of the compound resin particle of the structure where the surface of the resin particle which consists of amount resin of polymers was covered with medium-molecular-weight resin) was obtained. The polymerization conversion in this stage was 98%. Let this be "a resin particle (8HM)."

[0178]

<3: Formation [of an outer layer] (3rd step polymerization)>

Add to "the resin particle (8HM)" which prepared [above-mentioned], and the initiator solution which dissolved 6.8 g of polymerization initiators (KPS) in the ion exchange water 200g under 80 ** temperature conditions, The mixed liquor which consists of 300 g of styrene, 95 g of n-butyl acrylate, the methacrylic acid 15.3g, and the n-pentylmercaptan 10.4g was dropped over 1 hour. The initiator solution which dissolved 2.0 g of KPS in the ion exchange water 32.5g further when heating churning of this system was carried out at 80 **, the polymerization was started after the end of dropping and polymerization conversion reached to 94% is added, The initiator solution which dissolved 2.0 g of KPS in the ion exchange water 32.5g further when it polymerized by having heated this system at 80 ** and polymerization conversion reached to 97% is added, After polymerizing by heating this system at 80 ** and stirring it for 2 hours (the 3rd step polymerization), it cools to 28 **, and it is a resin particle (with the central part which consists of amount resin of polymers.). It has an interlayer who consists of medium-molecular-weight resin, and an outer layer which consists of low-molecular-weight resin, and the dispersion liquid of the compound resin particle which the illustration compound 19 contains as a release agent in the interlayer were obtained. The polymerization conversion in this stage was 99%. Let this resin particle be "a resin particle (8HML)."

[0179]

<Preparation of latex (8L)>

In the flask furnished with an agitating device, add and the initiator solution which dissolved 14.8 g of polymerization initiators (KPS) in the ion exchange water 400g under 80 ** temperature conditions, 600 g of styrene, 190 g of n-butyl acrylate, the methacrylic acid 30.0g, The mixed liquor which consists of the n-pentylmercaptan 20.0g is dropped over 1 hour, The initiator solution which dissolved 4.4 g of KPS in the ion exchange water 200g further when heating churning of this system was carried out at 80 **, the polymerization was started and polymerization conversion reached to 94% is added, The initiator solution which dissolved 3.0 g of KPS in the ion exchange water 100g further when it polymerized by having heated this system at 80 ** and polymerization conversion reached to 97% is added, After polymerizing by heating this system at 80 ** and agitating it for 2 hours, it cooled to 28 ** and latex (resin particle dispersion liquid which consists of low-molecular-weight resin) was obtained. The polymerization conversion in this stage was 99%. Let this latex be "latex (8L)."

[0180]

[Preparation of the particle toner 9]

"The particle toner 9" was prepared like "the particle toner 1" except having changed as follows preparation of the nuclear particle set up by preparation of "the particle toner 1", an interlayer's formation, formation of an outer layer, and preparation of latex.

[0181]

<1: Preparation [of a nuclear particle] (1st step polymerization)>

To the 5000-ml separable flask furnished with agitating equipment, a thermo sensor, a condenser tube, and a nitrogen introduction device. Temperature up of the internal temperature was carried out to 80 **, having prepared the surfactant solution which dissolved the anionic system surface-active agent $A(C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na)$ 7.08g in the ion exchange water 3010g, and stirring by 230-rpm agitating speed under a nitrogen air current.

[0182]

To this surfactant solution, the initiator solution which dissolved 9.2 g of polymerization initiators (potassium persulfate: KPS) in the ion exchange water 200g is added, 70.1 g of styrene, 19.9 g of n-butyl acrylate after temperature shall be 75 **, The monomer mixed liquor which consists of the methacrylic acid 10.9g was dropped over 1 hour, it polymerized by going over this system in 2 hours, and heating and stirring it at 75 ** (the 1st step polymerization), and the resin particle (dispersion liquid of the resin particle which consists of amount resin of polymers) was prepared. Let this be "a resin particle (9H)."

[0183]

<2: Formation [of an interlayer] (2nd step polymerization)>

In the flask furnished with agitating equipment, 105.6 g of styrene, Said 72.0g of illustration compounds 19 were added as a release agent, and at 80 **, it warmed, dissolved in the monomer mixed liquor which consists of 30.0 g of n-butyl acrylate, the methacrylic acid 15.4g, and the n-pentylmercaptan 5.6g, and the monomer solution 1 was prepared. Subsequently, the surfactant solution which dissolved 1.6 g of the above-mentioned anionic system surface-active agent A in the ion exchange water 2700g is heated at 98 **, After adding 28g of "said resin particles (9H)" which is dispersion liquid of a nuclear particle by solid content conversion to this surfactant solution, With the mechanical dispersion machine "Clare mix (CLEARMIX)" (made by M Technique stock meeting incorporated company) which has a circulating route, mixture dispersion of the monomer solution 1 which prepared [above-mentioned] was carried out, and the emulsified liquid containing the emulsification particles which have a uniform dispersed particle diameter (284 nm) was prepared.

[0184]

Subsequently, the initiator solution and the ion exchange water 750g which dissolved 5.1 g of polymerization initiators (KPS) in the ion exchange water 240g are added to this emulsified liquid, It polymerized by carrying out heating stirring of this system over 3 hours at 80 ** (the 2nd step polymerization), and the resin particle (dispersion liquid of the compound resin particle of the structure where the surface of the resin particle which consists of amount resin of polymers was covered with medium-molecular-weight resin) was obtained. Let this be "a resin particle (9HM)."

[0185]

<3: Formation [of an outer layer] (3rd step polymerization)>

Add to "the resin particle (9HM)" which prepared [above-mentioned], and the initiator solution which dissolved 7.4 g of polymerization initiators (KPS) in the ion exchange water 200g under 80 ** temperature conditions, The monomer mixed liquor which consists of 300 g of styrene, 95 g of n-butyl acrylate, the methacrylic acid 15.3g, and the n-pentylmercaptan 10.4g was dropped over 1 hour. After the end of dropping, after polymerizing by carrying out heating stirring over 2 hours (the 3rd step polymerization), it cools to 28 **, and it is a resin particle (with the central part which consists of amount resin of polymers.). It has an interlayer who consists of medium-molecular-weight resin, and an outer layer which consists of low-molecular-weight resin, and the dispersion liquid of the compound resin particle which the illustration compound 19 contains as a

release agent in the interlayer were obtained. Let this resin particle be "a resin particle (9HML)."

[0186]

<Preparation of latex (9L)>

In the flask furnished with an agitating device, add and the initiator solution which dissolved 14.8 g of polymerization initiators (KPS) in the ion exchange water 400g under 80 °C temperature conditions, The monomer mixed liquor which consists of 600 g of styrene, 190 g of n-butyl acrylate, the methacrylic acid 30.0g, and the n-pentylmercaptan 20.0g was dropped over 1 hour. After the end of dropping, after polymerizing by carrying out heating churning over 2 hours, it cooled to 28 °C and latex (resin particle dispersion liquid which consists of low-molecular-weight resin) was obtained. Let this latex be "latex (9L)."

[0187]

[Preparation of the particle toner 10]

In preparation of the above "particle toner 1", "the particle toner 10" was prepared like "the particle toner 1" except having changed into n-dodecyl mercaptan n-pentylmercaptan used as a chain transfer agent.

[0188]

[Preparation of the particle toner 11]

"The particle toner 11" was prepared like "the particle toner 1" except having changed into ordinary pressure conditions the decompression conditions (about 10 kPa(s)) of the drying process set up by preparation of the above "particle toner 1."

[0189]

<<Preparation of a toner and a developer>>

as opposed to the "particle toner 1-11" which prepared [above-mentioned] — respectively — hydrophobic silica (number average primary particle diameter = 12 nm) The degree of hydrophobing = 1.2 mass % addition of 1.0 mass % and hydrophobic titanium oxide (number average primary particle diameter = 20-nm and degree of hydrophobing =63) was done, 68 was mixed with the Henschel mixer, and "the toners 1-11" was prepared.

[0190]

Subsequently, the ferrite carrier with a volume average particle diameter of 60 micrometers which covered silicone resin was mixed to each toner which prepared [above-mentioned], and the "developers 1-11" whose toner density is 6%, respectively was prepared.

[0191]

The details of each toner prepared as mentioned above are shown in Table 1.

[0192]

[Table 1]

トナー 番号	各重合 工程での 重合 開始剤の 添加回数	連鎖移動剤	乾燥工程			トナー 平均 粒径 (μm)	ヘッドスペース法 測定結果		備考
			条件	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (h)		全揮発 物質 (ppm)	重合性 単量体 (ppm)	
1	2 回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	45	10	5.0	260	19	本発明
2	2 回	n-オクチル メルカプタン	減圧	45	10	4.8	200	14	本発明
3	2 回	n-デシルメ ルカプタン	減圧	45	10	4.8	105	11	本発明
4	2 回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	30	10	5.0	295	25	本発明
5	2 回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	45	5	5.1	305	35	本発明
6	2 回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	30	5	5.0	345	48	本発明
7	2 回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	45	20	4.8	95	2	本発明
8	3 回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	45	20	4.8	25	1	本発明
9	1 回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	45	10	5.1	355	55	比較例
10	2 回	n-ドデシル メルカプタン	減圧	45	10	5.0	530	60	比較例
11	2 回	n-ペンチル メルカプタン	常圧	45	10	5.0	600	100	比較例

[0193]

<<Evaluation result>>

(Preservation stability of a toner)

After taking each toner 2g prepared above to the sample tubing and shaking 500 times by tapping DENSA, it was neglected under the environment of 55 ** and 35%RH for 2 hours. Subsequently, it put into the sieve of a 48-micrometer mesh, the ratio (mass %) of the toner amount in which it remained on a sieve and a mesh by the fixed frequency condition was measured, this was made into the rate of toner cohesion, the standard given in the following was followed, and the preservation stability of the toner was evaluated.

[0194]

O : the rate of toner cohesion is less than 15 mass % (the preservation stability of a toner has no problem very much at the time of fitness and image formation).

O : the rate of toner cohesion is 15 to 45 mass % (the preservation stability of a toner has no problem at the time of fitness and image formation).

** : The rate of toner cohesion is 46 to 60 mass % (although the preservation stability of a toner is slightly bad and there is some problem at the time of image formation, it is the range of use permission).

x : The rate of toner cohesion exceeds 60 mass % (the preservation stability of a toner is bad, and since a problem occurs at the time of image formation, use is impossible).

(The transfer paper to which paper was delivered sticking)

The evaluator converted the digital copier "7065" (made by Konica Corp.), and the printer adjusted so that a condensator might be attached after heat fusing and the skin temperature of the transfer paper to which paper was delivered might be 75 ** was used for it.

[0195]

The print performed the double-sided print of 500 continuation for the picture (original image which has a character image, a person face picture, a solid white image, and a solid black image in 1/4 division into equal parts, respectively) whose rate of a pixel is 7% to the transfer paper (the A4 version) of 64 g/m² under the temperature of 33 **, and the environment of 80% of humidity RH.

[0196]

After the end of a 500-sheet print, it stuck by the ease of arranging at the time of arranging the transfer paper of 500 sheets on a delivery tray, and **** was evaluated.

[0197]

O : if it has the both ends of a transfer paper and an end is struck 10 times on a table, a transfer paper will be assembled uniformly.

O : if it has the both ends of a transfer paper and an end is struck 5 times by a hand from the upper face 10 times on a table, a transfer paper will be assembled uniformly.

** : If it has the both ends of a transfer paper and an end is struck 10 times by a hand from the upper face 10 times on a table, a transfer paper will be assembled uniformly.

x : Since the rear surface of the transfer paper has stuck with the toner even if it has the both ends of a transfer paper and strikes an end 10 times by a hand from the upper face 10 times on a table, it is not equal to homogeneity.

(Bad smell)

The digital copier "7065" (made by Konica Corp.) is converted in the sealed 2-m-high room whose floors are 5 m x 5 m, The fixing temperature of the fixing assembly was set as 175 **, and the printer adjusted so that the condensator which cools the transfer paper after fixing might be attached and the skin temperature of the transfer paper to which paper was delivered might be 75 ** performed a 1000-sheet print for the picture of 50% of solid black continuously.

[0198]

30 persons' evaluation member performed evaluation of the bad smell by the number which sensed the bad smell at the time of the end of a print of 1000 sheets.

[0199]

O : not a person's evaluation member sensed the bad smell.

O : the evaluation member below trinominal sensed the bad smell.

x : The evaluation member beyond 4 person sensed the bad smell.

An evaluation result is shown in Table 2.

[0200]

[Table 2]

トナー 番号	トナーの 保存安定性	排紙された転写紙の 貼り付き	臭気	備考
1	◎	◎	◎	本発明
2	◎	◎	◎	本発明
3	◎	◎	◎	本発明
4	◎	◎	○	本発明
5	○	○	○	本発明
6	○	△	○	本発明
7	◎	○	◎	本発明
8	◎	△	◎	本発明
9	△	×	×	比較例
10	×	×	×	比較例
11	×	×	×	比較例

[0201]

The toner of this invention is excellent in the preservation stability of a toner to a comparative example, and it turns out that a bad smell is not sensed at the time of fixing that it is easy to arrange the transfer paper to which paper was delivered (the transfer paper to which paper was delivered sticking and there being no ****) so that more clearly than Table 2.

[0202]

[Effect of the Invention]

As the example proved, the manufacturing method of the toner of this invention and a toner, the image formation method using it, and an image forming device are excellent in the preservation stability of a toner, and the transfer paper to which paper was delivered sticks them, they do not have ****, and it has the effect which was excellent in a bad smell not occurring at the time of heat fusing etc.

[Brief Description of the Drawings]

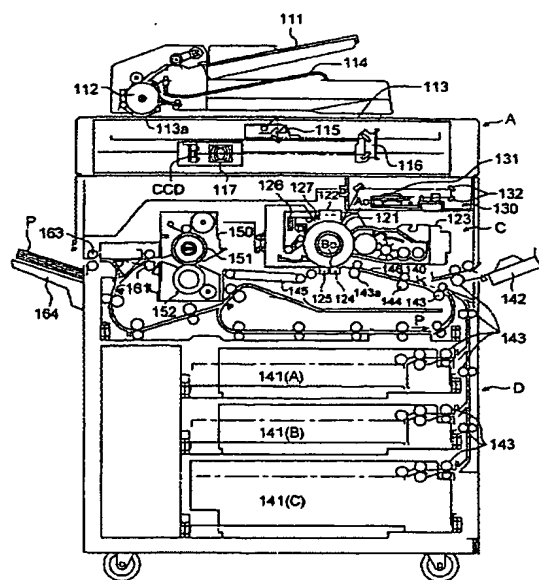
[Drawing 1] It is a section lineblock diagram of the image forming device in which an example of the image formation method using the toner of this invention is shown.

[Description of Notations]

121 Photo conductor
 122 Electrifying device
 123 Developer
 124 Transfer machine
 125 Eliminator
 126 Cleaning device
 127 PCL (precharge lamp)
 130 Exposure optical system
 150 Fixing assembly
 163 Condensator
 P Transfer paper

[Translation done.]

Drawing selection Drawing 1



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-46131

(P2004-46131A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087	G03G 9/08 381	2H005
G03G 9/08	G03G 9/08 365	2H033
G03G 15/20	G03G 15/20 101	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2003-138422 (P2003-138422)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成15年5月16日 (2003. 5. 16)		コニカミノルタホールディングス株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-147560 (P2002-147560)		東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(32) 優先日	平成14年5月22日 (2002. 5. 22)	(72) 発明者	木谷 智江
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都八王子市石川町2970番地コニカ
			ビジネステクノロジー株式会社内
		(72) 発明者	大村 健
			東京都八王子市石川町2970番地コニカ
			ビジネステクノロジー株式会社内
		(72) 発明者	山崎 弘
			東京都八王子市石川町2970番地コニカ
			ビジネステクノロジー株式会社内
		Fターム (参考)	2H005 AA06 AB02 AB03 CA04 CA30
			DA05 EA10 FB01
			2H033 BA10 BA12 BA25 BA29 BA58
			BB01 BB17 BB28

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、静電荷像現像用トナーの製造方法、それを用いた画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、静電荷像現像用トナーの保存安定性に優れ、排紙された転写紙の貼り付きが無く、熱定着時に臭気が発生しない静電荷像現像用トナー、静電荷像現像用トナーの製造方法、それを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供する。

【解決手段】 結着樹脂と着色剤を構成成分とするトナー粒子を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、ヘッドスペース法により測定した揮発性物質の全量が350ppm以下、且つ、重合性単量体の量が50ppm以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

結着樹脂と着色剤を構成成分とするトナー粒子を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、ヘッドスペース法により測定した揮発性物質の全量が350ppm以下、且つ、重合性単量体の量が50ppm以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

請求項1に記載の静電荷像現像用トナーを製造する方法であって、水系媒体に分散された着色剤および結着樹脂を含むトナー粒子を水系媒体から分離する工程、および分離されたトナー粒子を乾燥する工程を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 3】

請求項1に記載の静電荷像現像用トナーを製造する方法であって、樹脂粒子と着色剤粒子からトナー粒子分散液を得る塩析／融着工程を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 4】

請求項1に記載の静電荷像現像用トナーを製造する方法であって、単量体から樹脂粒子を得る重合工程；樹脂粒子および着色剤粒子からトナー粒子分散液を得る塩析／融着工程；トナー粒子の分散液からトナー粒子を濾別し、トナー粒子から不純物を除去する濾過・洗浄工程；および洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する工程；を含み、該重合工程で、重合開始剤と炭素原子数が5ないし10のアルキルメルカプタン連鎖移動剤を使用することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 5】

前記重合工程で、重合開始剤を複数回添加することを特徴とする請求項4に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 6】

前記乾燥する工程で、乾燥が減圧で行われることを特徴とする請求項4に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 7】

静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程、該静電潜像を静電荷像現像用トナーを含む現像剤で現像してトナー画像を形成する工程、該トナー画像を転写体上に転写する工程、該転写体上のトナー画像を熱定着する工程を含む画像形成方法において、静電荷像現像用トナーとして、請求項1に記載の静電荷像現像用トナーを用い、該熱定着されたトナー画像を冷却する工程を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 8】

静電潜像担持体上に静電潜像を形成する機器、該静電潜像を静電荷像現像用トナーを含む現像剤で現像してトナー画像を形成する機器、該トナー画像を転写体上に転写する機器、該転写体上のトナー画像を熱定着する機器を含む画像形成装置において、静電荷像現像用トナーとして、請求項1に記載の静電荷像現像用トナーを用い、該熱定着されたトナー画像を冷却する装置を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 9】

請求項1に記載の静電荷像現像用トナーを製造する方法であって、単量体から樹脂粒子を得る重合工程；樹脂粒子および着色剤粒子からトナー粒子分散液を得る塩析／融着工程；トナー粒子の分散液からトナー粒子を濾別し、トナー粒子から不純物を除去する濾過・洗浄工程；および洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する工程；を含み、該重合工程で、重合開始剤と炭素原子数が5ないし10のアルキルメルカプタン連鎖移動剤を使用し、該重合開始剤を複数回添加することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 10】

前記乾燥する工程で、乾燥が減圧で行われることを特徴とする請求項9に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複写機、プリンタ等に用いられる静電荷像現像用トナー、静電荷像現像用トナーの製造方法、それを用いた画像形成方法及び画像形成装置に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

近年、電子写真方式による画像形成方法では、デジタル技術の進展により、デジタル方式の画像形成が主流となってきている。デジタル方式の画像形成方法は、1200dpi（dpiとは1インチ即ち2.54cmあたりのドット数）等の1画素の小さなドット画像を顕像化することを基本としており、これらの小さなドット画像を忠実に再現する高画質技術が要求されている。

10

【0003】

このような高画質化の観点から静電荷像現像用トナー（以下、単にトナーとも云う）の小粒径化が進められている。これまでの電子写真画像の形成には、結着樹脂と顔料とを混合、混練後に粉碎して得られるトナー粉体を分級工程で分級した、いわゆる粉碎トナーが主として用いられてきた。しかし、このような製造工程を経て得られるトナーは、トナー粒子の小粒径化や粒度分布の均一化には限界がある。従って、このような粉碎トナーを用いた電子写真画像では、十分な高画質化の達成は困難である。

【0004】

近年、トナー粒子の小粒径化、粒度分布及び形状の均一化を達成する手段として、懸濁重合法や乳化重合法により得られる重合トナーが注目されている。

20

【0005】

この重合法トナーには樹脂粒子と必要に応じて着色剤粒子とを会合あるいは塩析／融着させて不定形化したトナーを調製する方法や、ラジカル重合性単量体に着色剤を混合分散し、得られた分散液を溶液中に所望のトナー粒径になるような液滴に分散し、これを懸濁重合する方法がある。これらの中でも前者の重合法は不定形化されたトナーを形成する方法として好ましい方法であり、該重合法では溶液中で水溶性の重合開始剤を使用して重合を行う。この際、分子量分布を制御するために連鎖移動剤が使用され、好適な連鎖移動剤としてメルカプタン系の化合物が使用されている。

【0006】

しかし、重合で用いられる重合性単量体や連鎖移動剤等の揮発性物質は、トナー製造時にトナー粒子から完全に除去するのが難しく、トナー粒子中に取り込まれそのまま残存しやすい。

30

【0007】

重合性単量体や連鎖移動剤等の揮発性物質を多量に含有するトナーは、トナー保存中にトナーの凝集が発生しやすく、凝集したトナーを用いた現像剤では画像形成時に画質が低下し、良質の画像が得られなくなったり、熱定着時にトナー中に残存する揮発性物質や重合性単量体が揮発して臭気が発生したり、高速両面プリント時に転写体（例えば転写紙）のプリント面がタッキング（貼り付き）するといった問題が生じやすい。

【0008】

なお、上記の重合性単量体や連鎖移動剤等の揮発性物質をトナー中に含有することに起因する問題は、結着樹脂と着色剤とを溶融混練、粉碎してなるいわゆる粉碎トナーでは特に問題視されていなかった。その理由としては、粉碎トナーに使用される結着樹脂は既に乾燥されている場合が多く、若し未反応の重合性単量体等の揮発性物質を含んでいたとしても、トナーを製造する際の溶融混練工程での加熱により除去されると判断される。

40

【0009】

しかし、重合トナーでは製造時に溶融混練工程が無い場合、トナー中の未反応の重合性単量体や揮発性物質を除去しきれず、トナー中に残存してしまうため上記の問題が発生すると判断される。

【0010】

上記課題に対し、トナー中の残留スチレンモノマー量を規定する方法（例えば、特許文献

50

1 参照) や残存モノマー量を規定する方法 (例えば、特許文献 2 参照) が開示されているが、これらの技術では、熱定着時の臭気発生や、高速両面プリント時に転写体のプリント面がタッキングするといった問題は解決できず、性能としては十分とは云えなかった。

【0011】

【特許文献 1】

特開 2002-251037 号公報

【0012】

【特許文献 2】

特開 2002-49176 号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記実情に鑑みて提案されたものであり、その目的とするところは、トナーの保存安定性に優れ、排紙された転写紙の貼り付きが無く、熱定着時に臭気が発生しないトナー、該トナーの製造方法、それを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の構成により達成された。

【0015】

1. 結着樹脂と着色剤を構成成分とするトナー粒子を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、ヘッドスペース法により測定した揮発性物質の全量が 350 ppm 以下、且つ、重合性単量体の量が 50 ppm 以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。 20

【0016】

2. 前記 1 項に記載の静電荷像現像用トナーを製造する方法であって、水系媒体に分散された着色剤および結着樹脂を含むトナー粒子を水系媒体から分離する工程、および分離されたトナー粒子を乾燥する工程を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0017】

3. 前記 1 項に記載の静電荷像現像用トナーを製造する方法であって、樹脂粒子と着色剤粒子からトナー粒子分散液を得る塩析／融着工程を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。 30

【0018】

4. 前記 1 項に記載の静電荷像現像用トナーを製造する方法であって、単量体から樹脂粒子を得る重合工程；樹脂粒子および着色剤粒子からトナー粒子分散液を得る塩析／融着工程；トナー粒子の分散液からトナー粒子を濾別し、トナー粒子から不純物を除去する濾過・洗浄工程；および洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する工程；を含み、該重合工程で、重合開始剤と炭素原子数が 5 ないし 10 のアルキルメルカプタン連鎖移動剤を使用することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0019】

5. 前記重合工程で、重合開始剤を複数回添加することを特徴とする前記 4 項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。 40

【0020】

6. 前記乾燥する工程で、乾燥が減圧で行われることを特徴とする前記 4 項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0021】

7. 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程、該静電潜像を静電荷像現像用トナーを含む現像剤で現像してトナー画像を形成する工程、該トナー画像を転写体上に転写する工程、該転写体上のトナー画像を熱定着する工程を含む画像形成方法において、静電荷像現像用トナーとして、前記 1 項に記載の静電荷像現像用トナーを用い、該熱定着されたトナー画像を冷却する工程を有することを特徴とする画像形成方法。 50

【0022】

8. 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する機器、該静電潜像を静電荷像現像用トナーを含む現像剤で現像してトナー画像を形成する機器、該トナー画像を転写体上に転写する機器、該転写体上のトナー画像を熱定着する機器を含む画像形成装置において、静電荷像現像用トナーとして、前記1項に記載の静電荷像現像用トナーを用い、該熱定着されたトナー画像を冷却する装置を有することを特徴とする画像形成装置。

【0023】

9. 前記1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造する方法であって、単量体から樹脂粒子を得る重合工程；樹脂粒子および着色剤粒子からトナー粒子分散液を得る塩析／融着工程；トナー粒子の分散液からトナー粒子を濾別し、トナー粒子から不純物を除去する濾過・洗浄工程；および洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する工程；を含み、該重合工程で、重合開始剤と炭素原子数が5ないし10のアルキルメルカプタン連鎖移動剤を使用し、該重合開始剤を複数回添加することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。 10

【0024】

10. 前記乾燥する工程で、乾燥が減圧で行われることを特徴とする前記9項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0025】

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明者らは、鋭意検討した結果、トナー中に残存する揮発性物質の全量と重合性単量体の量を制御することが重要であることを見出した。二成分系現像剤中のキャリアへの付着物及び現像剤搬送部材や現像剤層規制部材への付着物を解析した結果、重合性単量体等を含む揮発性物質の含有量が多いトナーが付着していることが分かってきた。即ち、トナー中に残存した重合性単量体等を含む揮発性物質は、保存時にトナー凝集を発生させたり、トナーを転写紙上に熱定着する際に臭気を発生する他、該トナー中の低分子量の結着樹脂を溶解し、溶解したトナーが上記現像剤のキャリアや現像剤搬送部材や現像剤層規制部材へ付着して画像劣化を促進したり、高速プリンタで両面プリントを行ったとき、排紙された転写紙が転写紙同士で貼り付いて揃えにくくなることが判明した。これらのトナーの問題を抑制するためには、用いる結着樹脂の分子量自体を増加する方法があるが、この方法ではトナーの軟化点が高くなるため、定着性が低下するという問題が発生してしまう。 20

【0026】

トナー中の揮発性物質と重合性単量体の残存量について鋭意検討した結果、トナー中の揮発性物質全量が350ppm以下、好ましくは100～300ppm、揮発性物質中の重合性単量体量が50ppm以下、好ましくは1～20ppm、より好ましくは2～10ppmにすることにより本発明の目的が達成できることを見出した。 30

【0027】

トナー中に含まれる揮発性物質の例としては、未反応の重合性単量体や連鎖移動剤、トナー製造時の副生成物、製造に用いた有機溶剤等を挙げることができる。

【0028】

重合性単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどの重合性単量体、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの架橋性の重合性単量体を挙げることができる。 40

【0029】

連鎖移動剤としては、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-デシルメルカプタンなど、トナー製造時の副生成物としては、例えば、ブタノール、ドデカノール、ドデカナール、アクリル酸エステル、ベンズアルデヒドなど、製造に用いた有機溶剤としては、例えば、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどを挙げることができる。

【0030】

揮発性物質の全量および重合性単量体の量を上記の範囲にする方法としては、単純に加熱することや重合時間を延長すること、さらには重合開始剤量を増量する等種々の方法があ 50

る。しかし、これらの方法では完全ではなく、本発明者らは鋭意検討した結果、重合工程で重合開始剤を複数回添加すること、連鎖移動剤として炭素数5～10のアルキルメルカプタンを使用すること、乾燥工程で減圧乾燥を行うことで本発明の目的を達成できることを見出した。

【0031】

即ち、本発明では水系媒体中で水溶性重合開始剤を使用して重合反応を行うが、この際、重合開始剤により供給されるラジカルが少なくなると、重合性単量体の重合転化率が向上せず、最終的に微量の重合性単量体が残存する。このため、複数回に分けて重合開始剤を添加し、ラジカルを複数回供給することで残存する重合性単量体を減少させ、揮発性物質及び重合性単量体の残存量を低減することができることを見出した。具体的には、重合転化率が90%以上進行した時点でさらに重合開始剤を追加添加することが好ましい。重合転化率は、重合中の試料から、一定量をサンプリングし、この質量を精密に測定した後、乾燥させて、乾燥後の質量を測定して、仕込量との関係を踏まえて、質量法により測定することができる。

10

【0032】

追加で添加する水溶性重合開始剤は初期に添加された水溶性重合開始剤の10～100質量%が好ましく、さらに好ましくは、20～80質量%である。この添加量が過小の場合には残存量を低減する効果がなく、過度の場合には末端基に重合開始剤端部が付着し、帯電性に影響を与えることがある。

【0033】

しかし、上記方法だけではトナー中の残存揮発性物質の量を上記範囲にすることは難しく、重合工程で用いる連鎖移動剤として炭素数5～10のアルキルメルカプタンを使用し、さらに、乾燥工程時に減圧乾燥を行うことで達成できることを見出した。

20

【0034】

本発明において、トナー中に残存する揮発性物質及び重合性単量体の定量に用いられるヘッドスペース法とは、トナーを開閉容器中に封入し、複写機等の熱定着時程度に加温し、容器中に揮発成分が充満した状態で速やかに容器中のガスをガスクロマトグラフに注入し、揮発成分量を測定するとともに、本発明のヘッドスペース法では、MS（質量分析）も行うものである。結着樹脂由来の不純物や微量の添加物量を測定する方法としては、溶媒により結着樹脂又はトナーを溶解して、ガスクロマトグラフに注入する方法も良く知られているが、この方法では溶媒のピークに不純物や測定しようとする微量の添加物成分のピークが隠れてしまうことがあり、トータルの揮発性成分量を測定するには適さない。本発明で用いるヘッドスペース法ではガスクロマトグラフにより、揮発成分の全ピークを観測することを可能にするとともに、電磁氣的相互作用を利用した分析方法を用いることによって残存成分の定量化により高度な精度を付与することを達成したものである。

30

【0035】

以下に、ヘッドスペース法による測定法を詳細に説明する。

〈測定方法〉

1. 試料の採取

20mlヘッドスペース用バイアルに0.8gの試料を採取する。試料量は、0.01gまで秤量する（単位質量あたりの面積を算出するのに必要）。専用クリンパーを用いてバイアルをセプタムを用いてシールする。

40

2. 試料の加温

170℃の恒温槽に試料を立てた状態で入れ、30分間加温する。

3. ガスクロマトグラフ分離条件の設定

質量比で15%になるようにシリコンオイルSE-30でコーティングした担体を内径3mm、長さ3mのカラムに充填したものを分離カラムとして用いる。該分離カラムをガスクロマトグラフに装着し、Heをキャリアとして、50ml/分で流す。分離カラムの温度を40℃にし、15℃/分で260℃まで昇温させながら測定する。260℃到達後5分間保持する。

50

4. 試料の導入

バイアルピンを恒温槽から取り出し、直ちにガスタイトシリンジで1mlを注入する。

5. 計算

この発明においては、n-ヘキサンのピークからn-ヘキサデカンのピークの間に検出される物質を揮発性物質の全量として定量する。

【0036】

重合性単量体の定量には、重合に用いた重合性単量体を基準物質とし、予め検量線を作成し、それぞれ各成分の濃度を求める。

6. 機材

(1) ヘッドスペース条件

10

ヘッドスペース装置

ヒューレットパッカード株式会社製HP7694

「Head Space Sampler」

温度条件

トランスファーライン：200℃

ループ温度：200℃

サンプル量：0.8g/20mlバイアル

(2) GC/MS条件

GC ヒューレットパッカード株式会社製HP5890

MS ヒューレットパッカード株式会社製HP5971

20

カラム：HP-624 30m×0.25mm

オープン温度：40℃で3分保持し、その後10℃/minで200℃まで16分で昇温する。この後、200℃で保持する。

【0037】

測定モード：SIM

本発明における実際の測定では、前記のオープン温度プログラムで、基準サンプルのn-ヘキサン、n-ヘキサデカンの前測定を行い、両物質のピークの検出時間を事前に確認する。その後、サンプル測定を前記オープン温度プログラムで行い、n-ヘキサンのピーク検出時間からn-ヘキサデカンのピーク検出時間の間に検出される物質のピーク総面積を、トルエン検量線で換算する。1ピーク当たりトルエン換算量で0.1ppm以上のピークを対象とする。この間に検出される揮発性物質と重合性単量体を定量する。

30

【0038】

次に、本発明に係る特定化合物について説明する。

(結着樹脂)

本発明のトナーを構成する結着樹脂としては、以下に説明する重合性単量体を重合して得られたもので、ガラス転移点が20～90℃のものが好ましく、軟化点が80～220℃のものが好ましい。軟化点は高化式フローテスターで測定することができる。さらに、この結着樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される分子量が数平均分子量(Mn)で1,000～100,000、重量平均分子量(Mw)で2,000～1,000,000のものが好ましい。

40

【0039】

(着色剤)

本発明のトナーを構成する着色剤としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を用いることができる。

【0040】

無機顔料としては、従来公知のものをを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0041】

黒色の顔料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、

50

フェライト等の磁性粉を挙げることができる。

【0042】

これらの無機顔料は所望に応じて単独又は複数を選択併用することが可能である。又、顔料の添加量はトナー全体量に対して2～20質量%であり、好ましくは3～15質量%が選択される。

【0043】

磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20～60質量%添加することが好ましい。

【0044】

有機顔料及び染料としては、従来公知のものをを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【0045】

マゼンタ又はレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48：1、C. I. ピグメントレッド53：1、C. I. ピグメントレッド57：1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等を挙げることができる。

【0046】

オレンジ又はイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等を挙げることができる。

【0047】

グリーン又はシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：2、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等を挙げることができる。

【0048】

又、染料としては、例えば、C. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いることができ、又、これらの混合物も用いることができる。

【0049】

これらの有機顔料及び染料は、所望に応じて、単独又は複数を選択併用することが可能である。又、顔料の添加量は、トナー全体量に対して2～20質量%であり、好ましくは3～15質量%が選択される。

【0050】

本発明のトナーを構成する着色剤（着色剤粒子）は、表面改質されていてもよい。表面改質剤としては、従来公知のものをを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を好ましく用いることができる。シランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメ

10

20

30

40

50

トキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。チタンカップリング剤としては、例えば、味の素株式会社製の「プレナクト」と称する商品名で市販されているTTS、9S、38S、41B、46B、55、138S、238S等、日本曹達株式会社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA、A-10、TBT、B-2、B-4、B-7、B-10、TBSTA-400、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、TTOP等を挙げることができる。アルミニウムカップリング剤としては、例えば、味の素株式会社製の「プレナクトAL-M」等を挙げることができる。

【0051】

これらの表面改質剤の添加量は、着色剤に対して0.01～20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～5質量%とされる。

【0052】

着色剤粒子の表面改質法としては、着色剤粒子の分散液中に表面改質剤を添加し、この系を加熱して反応させる方法を挙げることができる。

【0053】

表面改質された着色剤粒子は、濾過により採取され、同一の溶媒による洗浄処理と濾過処理が繰り返された後、乾燥処理される。

【0054】

(重合性単量体)

本発明に係る結着樹脂の作製に用いられる重合性単量体としては、疎水性単量体を必須構成成分とし、必要に応じて架橋性単量体が用いられる。又、下記の酸性極性基を有する単量体又は塩基性極性基を有する単量体を少なくとも1種類含有するのが望ましい。

【0055】

(1) 疎水性単量体

単量体成分を構成する疎水性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知の単量体を用いることができる。又、要求される特性を満たすように、1種又は2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0056】

具体的には、モノビニル芳香族系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【0057】

ビニル芳香族系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体等を挙げることができる。

【0058】

アクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタク

リル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等を挙げることができる。

【0059】

ビニルエステル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等を挙げることができる。

【0060】

ビニルエーテル系単量体としては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等を挙げることができる。

【0061】

モノオレフィン系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等を挙げることができる。

【0062】

ジオレフィン系単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等を挙げることができる。

【0063】

(2) 架橋性単量体

結着樹脂の特性を改良するために架橋性単量体を添加しても良い。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものを挙げることができる。

【0064】

(3) 酸性極性基を有する単量体

酸性極性基を有する単量体としては、例えば、(a) カルボキシル基 ($-COOH$) を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物及び (b) スルホン基 ($-SO_3H$) を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物等を挙げることができる。

【0065】

(a) の $-COO$ 基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物の例としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、およびこれらの Na、Zn 等の金属塩類等を挙げることができる。

【0066】

(b) の $-SO_3H$ 基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物の例としては例えば、スルホン化スチレン、その Na 塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、その Na 塩等を挙げることができる。

【0067】

(4) 塩基性極性基を有する単量体

塩基性極性基を有する単量体としては、(i) アミン基或いは4級アンモニウム基を有する炭素原子数1~12、好ましくは2~8、特に好ましくは2の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(ii) (メタ)アクリル酸アミド或いは随意N上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノ又はジ置換された(メタ)アクリル酸アミド、(iii) Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物及び(iv) N、N-ジアリル-アルキルアミン或いはその四級アンモニウム塩を例示することができる。中でも、(i) のアミン基或いは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルが塩基性極性基を有する単量体として好ましい。

【0068】

(i) のアミン基或いは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルの例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、上記4化合物の四級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、

2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0069】

(ii)の(メタ)アクリル酸アミド或いはN上で随意モノ又はジアルキル置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等を挙げることができる。

【0070】

(iii)のNを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド、ビニル-N-エチルピリジニウムクロリド等を挙げることができる。

【0071】

(iv)のN、N-ジアリル-アルキルアミンの例としては、N、N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N、N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等

(重合開始剤)

本発明に係るラジカルを供給できる重合開始剤としては、水溶性であれば特に限定されず公知のものを使用することができる。例えば、過硫酸塩(例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等)、アゾ系化合物(例えば、4, 4'-アゾビス4-シアノ吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等)、パーオキシド化合物等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。更に、上記重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とすることが可能である。レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性が上昇し、重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が達成でき好ましい。

【0072】

重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが例えば50~90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤(アスコルビン酸等)の組み合わせを用いることで、室温又はそれ以上の温度で重合することも可能である。

【0073】

(連鎖移動剤)

本発明に係る連鎖移動剤としては、炭素数5~10のアルキルメルカプタンを用いることができる。

【0074】

炭素数5~10のアルキルメルカプタンとしては、具体的には、n-ペンチルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-ヘプチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ノニルメルカプタン、n-デシルメルカプタン、2-エチルヘキシルメルカプタン等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0075】

連鎖移動剤の使用量は、ラジカル重合性単量体組成物に対して0.01~5質量%が好ましく、0.05~4質量%がより好ましい。0.01質量%未満では効果を発揮するのが難しく、5質量%を越えると未反応の状態で連鎖移動剤が残存し好ましくない。

【0076】

(水系媒体)

本発明に係る水系媒体とは、水、有機溶媒、これらの混合液等が挙げられるが、水系溶媒であることが好ましい。水系溶媒とは、水50~100質量%と水溶性の有機溶媒0~50質量%とからなる媒体をいう。水溶性の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等を例示することができ、得られる結着樹脂を溶解しないアルコール系有機溶媒が好ましい。

【0077】

〈トナーの製造方法〉

本発明のトナーの製造方法について説明する。

【0078】

本発明のトナーは結着樹脂と着色剤を含有するトナー粒子を含む。トナー粒子の他に滑り剤など外添剤を含むこともある。又、トナー粒子は荷電調節剤などの内添剤といわれる添加剤を含むこともある。

【0079】

トナーの製造方法としては、懸濁重合法、乳化重合粒子を凝集／融着する方法、結着樹脂を溶解し、液中分散させる溶解懸濁法等を挙げることができるが、揮発性物質をトナー中に残存させにくいトナーの製造方法としては、乳化重合粒子を凝集／融着する方法が好ましい。 10

【0080】

本発明のトナーの製造方法の一例を以下に示す。

トナーの製造工程は、主に、以下に示す工程より構成されている。

【0081】

- 1：離型剤及び／又は結晶性ポリエステルが最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有されている複合樹脂粒子を得るための多段重合工程
- 2：複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させてトナー粒子を得る塩析／融着工程
- 3：トナー粒子の分散液系から当該トナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤 20
などを除去する濾過・洗浄工程
- 4：洗浄処理されたトナー粒子を減圧乾燥する乾燥工程、
- 5：乾燥処理されたトナー粒子に、必要に応じ外添剤を添加する工程
から構成される。

【0082】

以下、各工程について、詳細に説明する。

〔多段重合工程〕

多段重合工程は、多段重合法により、樹脂粒子の表面に、単量体の重合体からなる被覆層を形成することにより、複合樹脂粒子を製造する工程である。

【0083】

本発明においては、製造の安定性および得られるトナーの破碎強度の観点から三段重合以上の多段重合法を採用することが好ましい。 30

【0084】

以下に、多段重合法の代表例である二段重合法および三段重合法について説明する。

【0085】

〈二段重合法〉

二段重合法は、離型剤を含有する高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。すなわち、二段重合法で得られる複合樹脂粒子は、核と1層の被覆層より構成されるものである。 40

【0086】

この方法を具体的に説明すると、まず、離型剤を単量体Lに溶解させて単量体溶液を調製し、この単量体溶液を水系媒体に油滴分散させた後、この系を重合処理（第1段重合）することにより、離型剤を含む高分子量の樹脂粒子の分散液を調製するものである。

【0087】

次いで、この樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単量体Lとを添加し、樹脂粒子の存在下で単量体Lを重合処理（第2段重合）を行うことにより、樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂（単量体Lの重合体）からなる被覆層を形成する方法である。

【0088】

〈三段重合法〉

三段重合法は、高分子量樹脂から形成される中心部（核）、離型剤を含有する中間層及び低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。すなわち、三段重合法で得られる複合樹脂粒子は、核と2層の被覆層から構成されるものである。

【0089】

この方法を具体的に説明すると、先ず、常法に従った重合処理（第1段重合）により得られた樹脂粒子の分散液を、溶液に添加するとともに、上記水系媒体に、離型剤を単量体Mに溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理（第2段重合）することにより、樹脂粒子（核粒子）の表面に、離型剤を含有する結着樹脂（単量体Mの重合体）からなる被覆層（中間層）を形成して、複合樹脂粒子（高分子量樹脂-中間分子量樹脂）の分散液を調製する。

10

【0090】

次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単量体Lとを添加し、複合樹脂粒子の存在下で単量体Lを重合処理（第3段重合）することにより、複合樹脂粒子の表面に、低分子量の結着樹脂（単量体Lの重合体）からなる被覆層を形成する。上記方法において、第2段重合を組み入れることにより、離型剤を微細かつ均一に分散することができ好ましい。

【0091】

離型剤を含有する樹脂粒子または被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体に、離型剤を単量体に溶解した単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、油滴内でラジカル重合させる方法（以下、本発明では「ミニエマルジョン法」という。）を挙げることができ、本発明の効果をより発揮することができ好ましい。なお、上記方法において、水溶性重合開始剤に代えて、あるいは水溶性重合開始剤と共に、油溶性重合開始剤を用いても良い。

20

【0092】

機械的に油滴を形成するミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、油相に溶解させた離型剤が脱離することがなく、形成される樹脂粒子または被覆層内に十分な量の離型剤を導入することができる。

30

【0093】

ここで、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、例えば、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEARMIX）」（エム・テクニク株式会社製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは50～1000nm、更に好ましくは30～300nmである。

【0094】

なお、離型剤を含有する樹脂粒子または被覆層を形成するための他の重合法として、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの公知の方法を採用することもできる。また、これらの重合法は、複合樹脂粒子を構成する樹脂粒子（核粒子）または被覆層であって、離型剤及び結晶性ポリエステルを含有しないものを得るためにも採用することができる。

40

【0095】

この重合工程で得られる複合樹脂粒子の粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子株式会社製）を用いて測定される質量平均粒径で10～1000nmの範囲にあることが好ましい。

【0096】

また、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）は48～74℃の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは52～64℃である。

【0097】

50

また、複合樹脂粒子の軟化点は95～140℃の範囲にあることが好ましい。

〔塩析／融着工程〕

この塩析／融着工程は、前記多段重合工程によって得られた複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる（塩析と融着とを同時に進行させる）ことによって、不定形（非球形）のトナー粒子を得る工程である。

【0098】

本発明でいう塩析とは、水溶液中に分散した状態にある複合樹脂粒子を塩の作用を利用して凝集させることをいう。また、融着とは、上記塩析によって凝集した樹脂粒子同士の粒子間界面を消失させることをいう。本発明の塩析／融着とは、塩析と融着の2つの工程が順次に起こること、または順次におこさせる行為をさす。塩析と融着とを同時に行わせるためには、複合樹脂粒子を構成する結着樹脂のガラス転移温度（ T_g ）以上の温度条件下において粒子（複合樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させる必要がある。

10

【0099】

この塩析／融着工程では、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子（数平均一次粒子径が10～1000nm程度の微粒子）を塩析／融着させてもよい。また、着色剤粒子は、表面改質されていてもよく、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができる。

【0100】

着色剤粒子は、水溶液中に分散された状態で塩析／融着処理が施される。着色剤粒子が分散される水系媒体は、臨界ミセル濃度（CMC）以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液が好ましい。

20

【0101】

着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は、特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク株式会社製）、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリン、圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、ゲッツマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0102】

複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させるためには、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に、臨界凝集濃度以上の塩析剤（凝集剤）を添加するとともに、この分散液を、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）以上に加熱することが必要である。

30

【0103】

塩析／融着させるために好適な温度範囲としては、 $(T_g + 10) \sim (T_g + 50^\circ\text{C})$ とされ、特に好ましくは $(T_g + 15) \sim (T_g + 40^\circ\text{C})$ とされる。また、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0104】

〔濾過・洗浄工程〕

この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。

40

【0105】

ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法など特に限定されるものではない。

【0106】

〔乾燥工程〕

この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を減圧乾燥処理する工程である。

【0107】

この工程で使用される減圧乾燥機としては、例えば、減圧スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。具体

50

的には、減圧可能な静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機或いは攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

【0108】

減圧乾燥時の条件は、乾燥温度がトナーに用いた結着樹脂のT_g以下であればよく、減圧度、乾燥時間等は特に限定されず、適宜設定することができる。

【0109】

なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーミル、フードプロセッサ等の機械式の解砕装置を使用することができる。

10

【0110】

本発明のトナーは、着色剤の不存在下において複合樹脂粒子を形成し、当該複合樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させることにより調製されることが好ましい。

【0111】

このように、複合樹脂粒子の調製を着色剤の存在しない系で行うことにより、複合樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることない。このため、本発明のトナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれることはなく、トナーの蓄積による定着装置の汚染や画像汚れを発生させることはない。

【0112】

更に、得られるトナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。このようなトナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質であるトナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法において、転写体に対する良好な接着性（高い定着強度）を維持しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を図ることができ、適度の光沢を有する画像が得られる。

20

【0113】

次に、トナー製造工程で用いられる各構成因子について、詳細に説明する。

（界面活性剤）

前述の重合性単量体を使用して、特にミニエマルジョン重合を行うためには、界面活性剤を使用して水溶液中に油滴分散を行うことが好ましい。界面活性剤としては特に限定されず使用することができ、例えば、下記のイオン性界面活性剤を好適な化合物の例として挙げるることができる。

30

【0114】

イオン性界面活性剤としては、具体的には、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリアルアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3, 3-ジスルホンジフェニル尿素-4, 4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2, 2, 5, 5-テトラメチルトリフェニルメタン-4, 4-ジアゾビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）等を挙げることができる。

40

【0115】

又、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキシド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキシドのエステル、ソルビタンエステル等を挙げることができる。

50

【0116】

これら界面活性剤は、主に乳化重合時の乳化剤として使用されるが、他の工程又は他の目的で使用してもよい。

【0117】

(凝集剤)

本発明で用いられる凝集剤としては、下記に示す金属塩の中から選択されるものが好ましい。

【0118】

金属塩としては、一価の金属、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二価の金属、例えば、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩、マンガン、銅等の二価の金属塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属塩等を挙げることができる。

【0119】

これら金属塩の具体的な例を以下に示す。一価の金属の金属塩の具体例として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、二価の金属の金属塩として塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等を挙げることができる。三価の金属塩としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等を挙げることができる。これらは、目的に応じて適宜選択される。一般的には一価の金属塩より二価の金属塩のほうが臨界凝集濃度（凝析値或いは凝析点）が小さく、更に三価の金属塩の臨界凝集濃度は小さい。

【0120】

臨界凝集濃度とは、水性分散液中の分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加し、凝集が起こる点の濃度を示している。この臨界凝集濃度は、ラテックス自身及び分散剤により大きく変化する。例えば、岡村誠三他著「高分子化学17, 601」(1960)等に記述されており、これらの記載に従えば、その値を知ることが出来る。又、別の方法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の ζ 電位を測定し、 ζ 電位が変化し出す点の塩濃度を臨界凝集濃度とすることも可能である。

【0121】

本発明に係るトナーの製造方法では、金属塩を用いて臨界凝集濃度以上の濃度になるように重合体微粒子分散液を処理する。この時、当然のことながら、金属塩を直接加えるか、水溶液として加えるかは、その目的に応じて任意に選択される。水溶液として加える場合には、重合体粒子分散液の容量と金属塩水溶液の総容量に対し、添加した金属塩が重合体粒子の臨界凝集濃度以上になる必要がある。

【0122】

凝集剤として用いる金属塩の濃度は、臨界凝集濃度以上であれば良いが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、更に好ましくは1.5倍以上添加される。

【0123】

(離型剤)

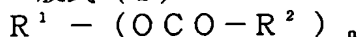
本発明のトナーは、離型剤を内包した樹脂粒子を水系媒体中において融着させたトナーであることが好ましい。この様に樹脂粒子中に離型剤を内包させた樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着させることで、微細に離型剤が分散されたトナーを得ることができる。

【0124】

該離型剤としては、例えば、低分子量ポリプロピレン（数平均分子量＝1500～9000）や低分子量ポリエチレン等を挙げることができる。これらの中で好ましい化合物としては、下記一般式(1)で表されるエステル系化合物を挙げることができる。

【0125】

一般式(1)



一般式(1)において、 n は1～4の整数、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4である。 R^1 、 R^2 は、各々置換基を有しても良い炭化水素基を示す

。R¹ は、炭素数 1～40 が好ましく、1～20 がより好ましく、2～5 がさらに好ましい。R² は、炭素数 1～40 が好ましく、16～30 がより好ましく、18～26 がさらに好ましい。

【0126】

次に代表的な化合物の例を以下に示す。

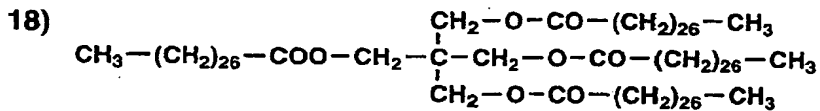
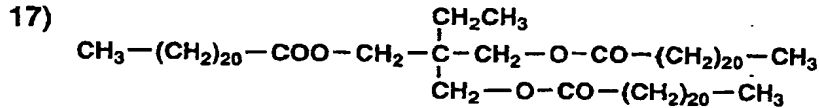
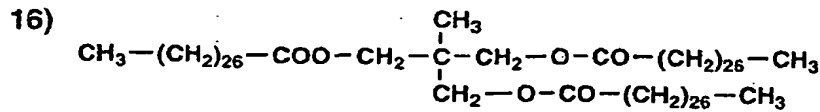
【0127】

【化1】

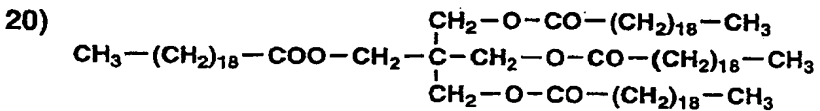
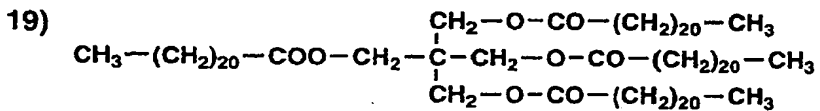
- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
 10
- 7)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 8)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}} - \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 9)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}} - \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$$
 20
- 10)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
 30
- 13)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 15)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
 40

【 0 1 2 8 】

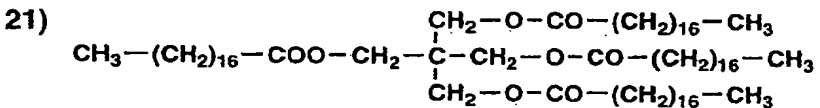
【化 2】



10



20



【0129】

上記化合物の添加量は、トナー全体量に対し1～30質量%が好ましく、2～20質量%がより好ましく、は3～15質量%がさらに好ましい。 30

【0130】

(水に無限溶解する溶媒)

水に対して無限溶解する溶媒としては、本発明では形成された結着樹脂を溶解しないものの中から選択される。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン等のエーテル類等を挙げることができる。これらの中では、エタノール、プロパノール、イソプロパノールが好ましい。

【0131】

(荷電制御剤)

本発明のトナーは結着樹脂及び着色剤を含有するものであるが、必要に応じて荷電制御剤等を含有することもできる。 40

【0132】

該荷電制御剤としては、種々の公知のものの中で、水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸又は高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等を挙げることができる。

【0133】

(外添剤)

又、本発明のトナーは、形成したトナーに外添剤を添加し、高速攪拌等の方法で外添剤を 50

トナー表面に付着させて用いることができる。外添剤をトナー表面に付着させることによりより良好な画像を得ることができる。

【0134】

この外添剤としては、例えば、無機微粒子や有機微粒子等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0135】

無機微粒子としては、具体的には、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機微粒子が好ましく、さらに、これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤等によって疎水化处理されていることがより好ましい。疎水化处理の程度としては特に限定されるものではないが、メタノールウェットビリティーとして40～95のものが好ましい。メ
10
タノールウェットビリティーとは、メタノールに対する濡れ性を評価するものである。この方法は、内容量200mlのビーカー中に入れた蒸留水50mlに、測定対象の無機微粒子を0.2g秤量し添加する。メタノールを先端が液体中に浸せきされているビュレットから、ゆっくり攪拌した状態で無機微粒子の全体が濡れるまでゆっくり滴下する。この無機微粒子を完全に濡らすために必要なメタノールの量をa (ml)とした場合に、下記式により疎水化度が算出される。

【0136】

疎水化度 = $[a / (a + 50)] \times 100\%$

有機微粒子としては、具体的には、スチレン樹脂微粒子、スチレンアクリル樹脂微粒子、ポリエステル樹脂微粒子ウレタン樹脂微粒子等が好ましく用いられる。
20

【0137】

この外添剤の添加量は、トナー中に対し0.1～5.0質量%が好ましく、0.5～4.0質量%がより好ましい。又、外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

【0138】

(現像剤)

本発明のトナーは、一成分現像剤、或いは二成分現像剤として用いることができる。

【0139】

一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、或いはトナー中に0.1～0.5 μm の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤としたものが挙げられ、いずれも用いるこ
30
とができる。

【0140】

又、本発明のトナーは、磁性粒子であるキャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。キャリアとしては、例えば、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることが出来る。これらの中ではフェライト粒子が好ましい。上記キャリアの体積平均粒径としては15～100 μm のものが好ましく、25～80 μm のものがより好ましい。

【0141】

キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス」(シンパティック株式会社製)により測定することができる。
40

【0142】

又、キャリアとしては、磁性粒子を樹脂でコーティングしたもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアを用いることもできる。コーティング用の樹脂としては、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等を挙げる
50
ことができる。又、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を挙げる
60
ことができる。

【0143】

次に、本発明のトナーを用いる画像形成方法及び画像形成装置について説明する。

【0144】

図1は本発明のトナーを用いる画像形成方法の一例を示す画像形成装置の断面構成図である。

【0145】

図1に示す画像形成装置は、デジタル方式による画像形成装置であって、画像読取り部A、画像処理部B（図示省略）、画像形成部C、転写紙搬送手段としての転写紙搬送部Dから構成されている。

【0146】

画像読取り部Aの上部には原稿を自動搬送する自動原稿送り手段が設けられていて、原稿載置台111上に載置された原稿は原稿搬送ローラ112によって1枚宛分離搬送され読み取り位置113aにて画像の読み取りが行われる。原稿読み取りが終了した原稿は原稿搬送ローラ112によって原稿排紙皿114上に排出される。

10

【0147】

一方、プラテンガラス113上に置かれた場合の原稿の画像は走査光学系を構成する照明ランプ及び第1ミラーから成る第1ミラーユニット115の速度 v による読み取り動作と、V字状に位置した第2ミラー及び第3ミラーから成る第2ミラーユニット116の同方向への速度 $v/2$ による移動によって読み取られる。

【0148】

読み取られた画像は、投影レンズ117を通してラインセンサである撮像素子CCDの受光面に結像される。撮像素子CCD上に結像されたライン状の光学像は順次電気信号（輝度信号）に光電変換されたのちA/D変換を行い、画像処理部Bにおいて濃度変換、フィルタ処理などの処理が施された後、画像データは一旦メモリに記憶される。

20

【0149】

画像形成部Cでは、画像形成ユニットとして、静電潜像担持体であるドラム状の感光体（以下、感光体ドラムとも云う）121と、その外周に、帯電手段である帯電器122、現像手段である現像装置123、転写手段である転写器124、分離手段である分離器125、クリーニング装置126及びPCL（プレチャージランプ）127が各々動作順に配置されている。感光体121は、光導電性化合物をドラム基体上に塗布形成したもので、例えば有機感光体（OPC）が好ましく使用され、図示の時計方向に駆動回転される。

【0150】

回転する感光体121へは帯電器122による一様帯電がなされた後、露光光学系130により画像処理部Bのメモリから呼び出された画像信号に基づいた露光が行われる。書き込み手段である露光光学系130は図示しないレーザーダイオードを発光光源とし、回転するポリゴンミラー131、 $f\theta$ レンズ（符号なし）、シリンドリカルレンズ（符号なし）を経て反射ミラー132により光路が曲げられ主走査がなされるもので、感光体121に対してA₀の位置において露光が行われ、感光体121の回転（副走査）によって潜像が形成される。本実施の形態の一例では文字部に対して露光を行い潜像を形成する。

30

【0151】

感光体121上の潜像は現像装置123によって反転現像が行われ、感光体121の表面に可視像のトナー像が形成される。転写紙搬送部Dでは、画像形成ユニットの下方に異なるサイズの転写紙Pが収納された転写紙収納手段としての給紙ユニット141（A）、141（B）、141（C）が設けられ、また側方には手差し給紙を行う手差し給紙ユニット142が設けられていて、それらの何れかから選択された転写紙Pは案内ローラ143によって搬送路140に沿って給紙され、給紙される転写紙の傾きと偏りの修正を行うレジストローラ対144によって転写紙Pは一時停止を行ったのち再給紙が行われ、搬送路140、転写前ローラ143a及び転写進入ガイド板146に案内され、感光体121上のトナー画像が転写位置B₀において転写器124によって転写紙Pに転写され、次いで分離器125によって除電されて転写紙Pは感光体121面より分離し、搬送装置145により定着器150に搬送される。

40

【0152】

50

定着器150は定着ローラ151と加圧ローラ152とを有しており、転写紙Pを定着ローラ151と加圧ローラ152との間を通過させることにより、加熱、加圧によってトナーを熔着させる。トナー画像の定着を終えた転写紙Pは、冷却器163により冷却され排紙トレイ164上に排出される。排紙トレイ164に排紙された転写紙Pは、手で揃えられ使用される。この際、連続プリント時における排紙直後の転写紙が80℃以下になるように冷却器により冷却することが好ましい。

【0153】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施態様に限定されるものではない。

10

【0154】

〈トナー粒子調製〉

〔トナー粒子1の調製〕

〈1：核粒子の調製（第1段重合）〉

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤A（ $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$ ）7.08gをイオン交換水3010gに溶解した界面活性剤溶液を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温した。

【0155】

この界面活性剤溶液に、イオン交換水300gに重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）10.0gを溶解した開始剤溶液を添加し、温度を75℃とした後、スチレン70.1g、*n*-ブチルアクリレート19.9g、メタクリル酸10.9gからなる重合性単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を75℃にて加熱攪拌して重合を開始し、重合転化率が94%に達した時点でさらにイオン交換水100gにKPS3.0gを溶解した開始剤溶液を添加し、この系を75℃に加熱して2時間攪拌することにより重合（第1段重合）を行い、樹脂粒子（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。この段階での重合転化率は98%であった。これを「樹脂粒子（1H）」とする。

20

【0156】

〈2：中間層の形成（第2段重合）〉

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6g、*n*-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸15.4g、*n*-ペンチルメルカプタン5.6gからなる混合液に、離型剤として前記例示化合物19）を72.0g添加し、80℃で加温、溶解して単量体溶液1を調製した。次いで、上記アニオン系界面活性剤Aの1.6gを、イオン交換水2700gに溶解した界面活性剤溶液を98℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記樹脂粒子（1H）を固形分換算で28g添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク株式会社製）により、上記調製した単量体溶液1を混合分散し、均一な分散粒子径（284nm）を有する乳化粒子を含む乳化液を調製した。

30

【0157】

次いで、この乳化液にイオン交換水150gに重合開始剤（KPS）5.0gを溶解した開始剤溶液とイオン交換水750gとを添加し、この系を80℃にて加熱攪拌して重合を開始し、重合転化率が94%に達した時点でさらにイオン交換水50gにKPSの1.5gを溶解した開始剤溶液を添加し、この系を75℃に加熱して2時間攪拌することにより重合（第2段重合）を行い、樹脂粒子（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液）を得た。この段階での重合転化率は98%であった。これを「樹脂粒子（1HM）」とする。

40

【0158】

上記「樹脂粒子（1HM）」を乾燥し、走査型電子顕微鏡で観察したところ、ラテックスに取り囲まれなかった例示化合物19）を主成分とする粒子（400～1000nm）が観察された。

50

【0159】

〈3：外層の形成（第3段重合）〉

上記調製した「樹脂粒子（1HM）」に、イオン交換水200gに重合開始剤（KPS）6.8gを溶解した開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下で、スチレン300g、n-ブチルアクリレート95g、メタクリル酸15.3g、n-ペンチルメルカプタン10.4gからなる混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、この系を80℃に加熱攪拌して重合を開始し、重合転化率が94%に達した時点でさらにイオン交換水65gにKPSの2.0gを溶解した開始剤溶液を添加し、この系を80℃に加熱し2時間攪拌することにより重合（第3段重合）を行った後、28℃まで冷却し、樹脂粒子（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、中間層に離型剤として例示化合物19）が含有されている複合樹脂粒子の分散液）を得た。この段階での重合転化率は98%であった。この樹脂粒子を「樹脂粒子（1HML）」とする。

10

【0160】

〈ラテックス（1L）の調製〉

攪拌装置を取り付けたフラスコ内に、イオン交換水400gに重合開始剤（KPS）14.8gを溶解した開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下で、スチレン600g、n-ブチルアクリレート190g、メタクリル酸30.0g、n-ペンチルメルカプタン20.0gからなる混合液を1時間かけて滴下し、この系を80℃に加熱攪拌して重合を開始し、重合転化率が94%に達した時点でさらにイオン交換水200gにKPSの4.4gを溶解した開始剤溶液を添加し、この系を80℃に加熱し2時間攪拌することにより重合を行った後、28℃まで冷却し、ラテックス（低分子量樹脂からなる樹脂粒子分散液）を得た。この段階での重合転化率は98%であった。このラテックスを「ラテックス（1L）」とする。

20

【0161】

この「ラテックス（1L）」を構成する樹脂粒子は、数平均分子量（ M_n ）で11,000に分子量ピークを有するものであり、またこの樹脂粒子の質量平均粒径は128nmであった。

【0162】

〈着色剤の分散〉

アニオン系界面活性剤Aの90.0gを、イオン交換水1600gに攪拌、溶解した。この溶液を攪拌しながら、C.I.ピグメントブルー15：3を400g徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」（エム・テクニク株式会社製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液1」という。）を調製した。この「着色剤分散液1」における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子株式会社製）を用いて測定したところ、質量平均粒子径で110nmであった。

30

【0163】

〈凝集・融着工程〉

前記調製した「樹脂粒子（1HML）」420.7g（固形分換算）と、イオン交換水900gと、上記調製した「着色剤分散液1」166gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器（四つ口フラスコ）に入れ攪拌した。容器内の温度を30℃に調整した後、この溶液に5モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを9.0に調整した。

40

【0164】

次いで、塩化マグネシウム・6水和物12.1gをイオン交換水1000gに溶解した水溶液を、攪拌下で30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後に昇温を開始し、この水溶液を60分間かけて90℃まで昇温し、粒子の成長を開始した。その状態で、「コールターカウンターTA-2」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が5.0μmになった時点で、停止剤として塩化ナトリウム40.2gをイオン交換水1000g

50

に溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させた。さらに、熟成処理として、液温度 9 8℃にて 2 時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、8℃/分の条件で 30℃まで冷却した。

【0165】

(シェリング工程)

上記により、凝集・融着を行った粒子に、前記調製した「ラテックス (1 L)」96 g を添加し、3 時間に亘り加熱、攪拌を継続し、「樹脂粒子 (1 HML)」の凝集粒子表面に「ラテックス (1 L)」をシェリングさせた。次いで、塩化ナトリウム 40.2 g を添加し、8℃/分の降温条件で 30℃まで冷却し、次いで、塩酸を添加して pH を 2.0 に調整して、攪拌を停止した。

10

【0166】

(乾燥工程)

以上のようにしてシェリングした融着粒子を濾過し、45℃のイオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、減圧乾燥機を用いて乾燥を行い、トナー粒子中の残存揮発性物資と重合性単量体を除去した後、ヘンシェルミキサーで解砕し、45 μmメッシュの篩で篩分けすることにより「トナー粒子 1」を調製した。なお、乾燥は約 10 kPa に減圧し、45℃で 10 時間保持して行った。

【0167】

〔トナー粒子 2 の調製〕

「トナー粒子 1」の調製で用いた連鎖移動剤の n-ベンチルメルカプタンを n-オクチルメルカプタンに変更した以外は「トナー粒子 1」と同様にして「トナー粒子 2」を調製した。

20

【0168】

〔トナー粒子 3 の調製〕

「トナー粒子 1」の調製で用いた連鎖移動剤の n-ベンチルメルカプタンを n-デシルメルカプタンに変更した以外は「トナー粒子 1」と同様にして「トナー粒子 3」を調製した。

【0169】

〔トナー粒子 4 の調製〕

「トナー粒子 1」の調製で設定した乾燥工程の乾燥温度を 45℃から 30℃に変更した以外は「トナー粒子 1」と同様にして「トナー粒子 4」を調製した。

30

【0170】

〔トナー粒子 5 の調製〕

「トナー粒子 1」の調製で設定した乾燥工程の乾燥時間を 10 時間から 5 時間に変更した以外は「トナー粒子 1」と同様にして「トナー粒子 5」を調製した。

【0171】

〔トナー粒子 6 の調製〕

「トナー粒子 1」の調製で設定した乾燥工程の乾燥時間を 10 時間から 5 時間に、乾燥温度を 45℃から 30℃に変更した以外は「トナー粒子 1」と同様にして「トナー粒子 6」を調製した。

40

【0172】

〔トナー粒子 7 の調製〕

「トナー粒子 1」の調製で設定した乾燥工程の乾燥時間を 10 時間から 20 時間に変更した以外は「トナー粒子 1」と同様にして「トナー粒子 7」を調製した。

【0173】

〔トナー粒子 8 の調製〕

「トナー粒子 1」の調製で設定した核粒子の調製、中間層の形成、外層の形成、ラテックスの調製を以下のように変更し、乾燥工程の乾燥時間を 10 時間から 20 時間に変更した以外は「トナー粒子 1」と同様にして「トナー粒子 8」を調製した。

【0174】

50

<1：核粒子の調製（第1段重合）>

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤A ($C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$) 7.08gをイオン交換水3010gに溶解した界面活性剤溶液を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温した。

【0175】

この界面活性剤溶液に、イオン交換水300gに重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）10.0gを溶解した開始剤溶液を添加し、温度を75℃とした後、スチレン70.1g、n-ブチルアクリレート19.9g、メタクリル酸10.9gからなる重合性単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を75℃にて加熱攪拌して重合を開始し、重合転化率が94%に達した時点でさらにイオン交換水50gにKPSの3.0gを溶解した開始剤溶液を添加し、この系を75℃にて加熱攪拌して重合を行い、重合転化率が97%に達した時点でさらにイオン交換水50gにKPSの3.0gを溶解した開始剤溶液を添加し、この系を75℃に加熱して2時間攪拌することにより重合（第1段重合）を行い、樹脂粒子（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。この段階での重合転化率は99%であった。これを「樹脂粒子（8H）」とする。

【0176】

<2：中間層の形成（第2段重合）>

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸15.4g、n-ペンチルメルカプタン5.6gからなる混合液に、離型剤として前記例示化合物19)を72.0g添加し、80℃で加温、溶解して単量体溶液1を調製した。次いで、上記アニオン系界面活性剤Aの1.6gを、イオン交換水2700gに溶解した界面活性剤溶液を98℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記樹脂粒子（8H）を固形分換算で28g添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク株式会社製）により、上記調製した単量体溶液1を混合分散し、均一な分散粒子径（284nm）を有する乳化粒子を含む乳化液を調製した。

【0177】

次いで、この乳化液にイオン交換水150gに重合開始剤（KPS）5.0gを溶解した開始剤溶液とイオン交換水750gとを添加し、この系を80℃にて加熱攪拌して重合を開始し、重合転化率が94%に達した時点でさらにイオン交換水25gにKPSの1.5gを溶解した開始剤溶液を添加し、この系を80℃にて加熱攪拌して重合を行い、重合転化率が97%に達した時点でさらにイオン交換水25gにKPSの1.5gを溶解した開始剤溶液を添加し、この系を75℃に加熱して2時間攪拌することにより重合（第2段重合）を行い、樹脂粒子（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液）を得た。この段階での重合転化率は98%であった。これを「樹脂粒子（8HM）」とする。

【0178】

<3：外層の形成（第3段重合）>

上記調製した「樹脂粒子（8HM）」に、イオン交換水200gに重合開始剤（KPS）6.8gを溶解した開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下で、スチレン300g、n-ブチルアクリレート95g、メタクリル酸15.3g、n-ペンチルメルカプタン10.4gからなる混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、この系を80℃に加熱攪拌して重合を開始し、重合転化率が94%に達した時点でさらにイオン交換水32.5gにKPSの2.0gを溶解した開始剤溶液を添加し、この系を80℃に加熱して重合を行い、重合転化率が97%に達した時点でさらにイオン交換水32.5gにKPSの2.0gを溶解した開始剤溶液を添加し、この系を80℃に加熱して2時間攪拌することにより重合（第3段重合）を行った後、28℃まで冷却し、樹脂粒子（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、中間層に離型剤として例示化合物19)が含有されている複合樹脂粒子の分散液）を得た。この段

階での重合転化率は99%であった。この樹脂粒子を「樹脂粒子(8HML)」とする。

【0179】

〈ラテックス(8L)の調製〉

攪拌装置を取り付けたフラスコ内に、イオン交換水400gに重合開始剤(KPS)14.8gを溶解した開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下で、スチレン600g、n-ブチルアクリレート190g、メタクリル酸30.0g、n-ペンチルメルカプタン20.0gからなる混合液を1時間かけて滴下し、この系を80℃に加熱攪拌して重合を開始し、重合転化率が94%に達した時点でさらにイオン交換水200gにKPSの4.4gを溶解した開始剤溶液を添加し、この系を80℃に加熱して重合を行い、重合転化率が97%に達した時点でさらにイオン交換水100gにKPSの3.0gを溶解した開始剤溶液を添加し、この系を80℃に加熱して2時間攪拌することにより重合を行った後、28℃まで冷却し、ラテックス(低分子量樹脂からなる樹脂粒子分散液)を得た。この段階での重合転化率は99%であった。このラテックスを「ラテックス(8L)」とする。

【0180】

〔トナー粒子9の調製〕

「トナー粒子1」の調製で設定した核粒子の調製、中間層の形成、外層の形成、ラテックスの調製を以下のように変更した以外は「トナー粒子1」と同様にして「トナー粒子9」を調製した。

【0181】

〈1:核粒子の調製(第1段重合)〉

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤A($C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$)7.08gをイオン交換水3010gに溶解した界面活性剤溶液を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温した。

【0182】

この界面活性剤溶液に、重合開始剤(過硫酸カリウム:KPS)9.2gをイオン交換水200gに溶解した開始剤溶液を添加し、温度を75℃とした後、スチレン70.1g、n-ブチルアクリレート19.9g、メタクリル酸10.9gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を75℃にて2時間にわたり加熱、攪拌することにより重合(第1段重合)を行い、樹脂粒子(高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液)を調製した。これを「樹脂粒子(9H)」とする。

【0183】

〈2:中間層の形成(第2段重合)〉

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸15.4g、n-ペンチルメルカプタン5.6gからなる単量体混合液に、離型剤として前記例示化合物19)を72.0g添加し、80℃で加温、溶解して単量体溶液1を調製した。次いで、上記アニオン系界面活性剤Aの1.6gを、イオン交換水2700gに溶解した界面活性剤溶液を98℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である「前記樹脂粒子(9H)」を固形分換算で28g添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テクニク株式会社製)により、上記調製した単量体溶液1を混合分散し、均一な分散粒子径(284nm)を有する乳化粒子を含む乳化液を調製した。

【0184】

次いで、この乳化液に重合開始剤(KPS)5.1gをイオン交換水240gに溶解した開始剤溶液とイオン交換水750gとを添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱攪拌することにより重合(第2段重合)を行い、樹脂粒子(高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液)を得た。これを「樹脂粒子(9HM)」とする。

【0185】

〈3:外層の形成(第3段重合)〉

上記調製した「樹脂粒子（9HM）」に、重合開始剤（KPS）7.4gをイオン交換水200gに溶解した開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下で、スチレン300g、n-ブチルアクリレート95g、メタクリル酸15.3g、n-ペンチルメルカプタン10.4gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第3段重合）を行った後、28℃まで冷却し、樹脂粒子（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、中間層に離型剤として例示化合物19）が含有されている複合樹脂粒子の分散液）を得た。この樹脂粒子を「樹脂粒子（9HML）」とする。

【0186】

〈ラテックス（9L）の調製〉

10

攪拌装置を取り付けたフラスコ内に、重合開始剤（KPS）14.8gをイオン交換水400gに溶解した開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下で、スチレン600g、n-ブチルアクリレート190g、メタクリル酸30.0g、n-ペンチルメルカプタン20.0gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合を行った後、28℃まで冷却し、ラテックス（低分子量樹脂からなる樹脂粒子分散液）を得た。このラテックスを「ラテックス（9L）」とする。

【0187】

〔トナー粒子10の調製〕

上記「トナー粒子1」の調製において、連鎖移動剤として用いたn-ペンチルメルカプタンをn-ドデシルメルカプタンに変更した以外は「トナー粒子1」と同様にして、「トナー粒子10」を調製した。

20

【0188】

〔トナー粒子11の調製〕

上記「トナー粒子1」の調製で設定した乾燥工程の減圧条件（約10kPa）を常圧条件に変更した以外は「トナー粒子1」と同様にして、「トナー粒子11」を調製した。

【0189】

〈トナー、現像剤の調製〉

上記調製した「トナー粒子1～11」に対して、それぞれ疎水性シリカ（数平均一次粒径＝12nm、疎水化度＝68）を1.0質量％及び疎水性酸化チタン（数平均一次粒径＝20nm、疎水化度＝63）を1.2質量％添加し、ヘンシェルミキサーにより混合して、「トナー1～11」を調製した。

30

【0190】

次いで、上記調製した各トナーに対して、シリコーン樹脂を被覆した体積平均粒径60μmのフェライトキャリアを混合し、それぞれトナー濃度が6％の「現像剤1～11」を調製した。

【0191】

上記のようにして調製した各トナーの詳細を、表1に示す。

【0192】

【表1】

トナー 番号	各重合 工程での 重合 開始剤の 添加回数	連鎖移動剤	乾燥工程			トナー 平均 粒径 (μm)	ヘッドスペース法 測定結果		備考
			条件	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (h)		全揮発 物質 (ppm)	重合性 単量体 (ppm)	
1	2回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	45	10	5.0	260	19	本発明
2	2回	n-オクチル メルカプタン	減圧	45	10	4.8	200	14	本発明
3	2回	n-デシルメ ルカプタン	減圧	45	10	4.8	105	11	本発明
4	2回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	30	10	5.0	295	25	本発明
5	2回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	45	5	5.1	305	35	本発明
6	2回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	30	5	5.0	345	48	本発明
7	2回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	45	20	4.8	95	2	本発明
8	3回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	45	20	4.8	25	1	本発明
9	1回	n-ペンチル メルカプタン	減圧	45	10	5.1	355	55	比較例
10	2回	n-ドデシル メルカプタン	減圧	45	10	5.0	530	60	比較例
11	2回	n-ペンチル メルカプタン	常圧	45	10	5.0	600	100	比較例

【0193】

《評価結果》

(トナーの保存安定性)

上記で調製した各トナー 2 g をサンプル管に取り、タッピングデンサーで 500 回振とうした後、55 $^{\circ}\text{C}$ 、35%RH の環境下で 2 時間放置した。次いで、48 μm メッシュの篩いに入れ、一定の振動条件で篩い、メッシュ上の残存したトナー量の比率(質量%)を測定し、これをトナー凝集率とし、下記に記載の基準に則りトナーの保存安定性の評価を行った。

【0194】

◎：トナー凝集率が 15 質量%未満 (トナーの保存安定性が極めて良好、画像形成時に問題なし)

○：トナー凝集率が 15～45 質量% (トナーの保存安定性が良好、画像形成時に問題なし)

△：トナー凝集率が 46～60 質量% (トナーの保存安定性がやや悪く、画像形成時に若干の問題があるが使用許容の範囲)

×：トナー凝集率が 60 質量%を越える (トナーの保存安定性が悪く、画像形成時に問題が発生するので使用不可)

(排紙された転写紙の貼り付き)

評価機は、デジタル複写機「7065」(コニカ株式会社製)を改造し、熱定着後に冷却器を取り付け、排紙された転写紙の表面温度が 75 $^{\circ}\text{C}$ になるように調整したプリンタを用いた。

【0195】

プリントは、温度33℃、湿度80%RHの環境下で、画素率が7%の画像（文字画像、人物顔画像、ベタ白画像、ベタ黒画像がそれぞれ1/4等分にあるオリジナル画像）を64g/m²の転写紙（A4版）に、連続500枚の両面プリントを行った。

【0196】

500枚プリント終了後、排紙トレイ上の500枚の転写紙を揃える際の揃えやすさにより貼り付きを評価した。

【0197】

◎：転写紙の両端を持ち、端部をテーブルに10回たたくと転写紙が均一に揃う

○：転写紙の両端を持ち、端部をテーブルに10回、上方面から手で5回叩くと転写紙が均一に揃う

△：転写紙の両端を持ち、端部をテーブルに10回、上方面から手で10回叩くと転写紙が均一に揃う

×：転写紙の両端を持ち、端部をテーブルに10回、上方面から手で10回叩いても転写紙の表裏がトナーで貼り付いているため均一に揃わない

（臭気）

床が5m×5m、高さが2mの密閉された部屋の中で、デジタル複写機「7065」（コニカ株式会社製）を改造し、定着器の定着温度を175℃に設定し、定着後の転写紙を冷却する冷却器を取り付け、排紙された転写紙の表面温度が75℃になるように調整したプリンタで、ベタ黒50%の画像を連続して1000枚プリントを行った。

20

【0198】

臭気の評価は、1000枚のプリント終了時に30名の評価員により、臭気を感じた人数で行った。

【0199】

◎：1名の評価員も臭気を感じなかった

○：3名以下の評価員が臭気を感じた

×：4名以上の評価員が臭気を感じた

評価結果を表2に示す。

【0200】

【表2】

30

トナー番号	トナーの保存安定性	排紙された転写紙の貼り付き	臭気	備考
1	◎	◎	◎	本発明
2	◎	◎	◎	本発明
3	◎	◎	◎	本発明
4	◎	◎	○	本発明
5	○	○	○	本発明
6	○	△	○	本発明
7	◎	○	◎	本発明
8	◎	△	◎	本発明
9	△	×	×	比較例
10	×	×	×	比較例
11	×	×	×	比較例

40

【0201】

表2より明らかなように、本発明のトナーは、比較例に対し、トナーの保存安定性に優れ、排紙された転写紙が揃えやすく（排紙された転写紙の貼り付きが無く）且つ定着時に臭

50

気が感じられないことが判る。

【0202】

【発明の効果】

実施例により実証されたように、本発明のトナー、トナーの製造方法、それを用いた画像形成方法及び画像形成装置は、トナーの保存安定性に優れ、排紙された転写紙の貼り付きが無く、熱定着時に臭気が発生しない等の優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のトナーを用いる画像形成方法の一例を示す画像形成装置の断面構成図である。

【符号の説明】

- 121 感光体
- 122 帯電器
- 123 現像装置
- 124 転写器
- 125 分離器
- 126 クリーニング装置
- 127 PCL（プレチャージランプ）
- 130 露光光学系
- 150 定着器
- 163 冷却器
- P 転写紙

10

20

【図1】

